

中華民國第 51 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高中組 化學科

最佳創意獎

040211

白綠黃紅 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 脫水—聚態反應的探討

學校名稱：國立板橋高級中學

作者： 高二 王正飛 高二 楊皓閔	指導老師： 黃啟淵 劉奕昇
-------------------------	---------------------

關鍵詞：Dehydration(脫水)、Polymeric(聚態)、
Poly Morphism(多晶形)

壹、摘要：

G Гребенюк А. Г., (2004 年) 提出 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 聚合理論，但沒有實驗證據支持；而 SAA Sajadi (2007 年) 完成製成 $\text{Pb}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 及其性質的探討，但沒有提及 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 聚合理論呼應。

本研究(2011 年)結合最新 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 聚合理論，並以文獻資料佐證說明： $5\text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 就是 $\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_4$ 及 $6\text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 就是 $\text{Pb}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 。經諸多實驗研究印證後，總結研究重大發現為：

- 一. OH^- 濃度實驗證據在 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 聚合理論中的角色，是扮演沈澱、脫水、聚態、催化的功能。亦即 OH^- 先與 Pb^{2+} 產生 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ，接著在多變因操作下，由 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 脫水、聚態而成不同聚合度、不同顏色的聚合體，接著由高濃度 OH^- 完成脫水生成 $\beta\text{-PbO}$ ，最後再經 OH^- 催化生成 $\alpha\text{-PbO}$ 。
- 二. 發現綠色、灰色物 ($x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$)，並首創以簡易實驗設計，將獲得的實驗數據推論 $x:y$ 比範圍及比。其中 $x:y$ 皆大於 $\underline{3:1}$ ，且綠色物 $x:y = \underline{9:1}$ ， $x:y$ 灰色物 = $\underline{16:1}$ 。

貳、研究動機：

在數理資優班「鉛化學」專題研究課時，因同組人員想觀察 $\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}$ 加熱的反應產物為何？直接將燒杯中裝有 $\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}$ ，放入控制在 110°C 的加熱箱中加熱。隔天到實驗室觀察，竟然發現此白色 $\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}$ 燒杯底部有黃色、紅色的沉澱物，由於老師推論此沉澱物的成分可能為 $\beta\text{-PbO}$ (黃色) 及 $\alpha\text{-PbO}$ (紅色)。而另一燒杯含 $\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}$ 的水溶液，靜置四週後，在燒杯內發現綠色產物，由於老師無法推論此沉澱物的成分？加上查詢網路無此相關資料，我們想要解開這些疑惑？於是著手實驗此專題研究。

參、研究目的：

- 一. NaOH 脫水性、催化現象及綠色物性質探討。
- 二. 單一變因對氫氧化鉛脫水-聚合的探討。
- 三. 多變因對氫氧化鉛脫水-聚合的探討。
- 四. 實驗推算綠色、灰色產物 ($x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$) 中， $(x:y)$ 比範圍及比。

肆、研究過程與結果：(本實驗數據至少取兩次平均值)

『第一部份』： NaOH 脫水性、催化現象及綠色物性質探討。

實驗 1-1

- 一. 問題： NaOH 脫水性的探討。
- 二. 實驗設計：
控制變因：1. $\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)} : 3.0 \text{ 克} + \text{H}_2\text{O} = 2.0 \text{ mL}$ 。 $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)} : 3.0 \text{ 克} + \text{H}_2\text{O} = 2.0 \text{ mL}$ 。
2. 室溫 = 23°C 。
操作變因：1. 純 $\text{NaOH}_{(s)}$ 各 5 克。 2. H_2SO_4 18.4M 各 3.0 mL。 3. 本生燈連續加熱法。
- 三. 結果：

1. 表.1 脫水變色過程

	Pb(OH) ₂	Cu(OH) ₂
NaOH _(s)	白色→紅色	淡藍色→黑色
H ₂ SO ₄	白色	淡藍色→藍色
加熱	白色→黃色→紅色	淡藍色→黑色

2. NaOH_(s)對 Pb(OH)₂

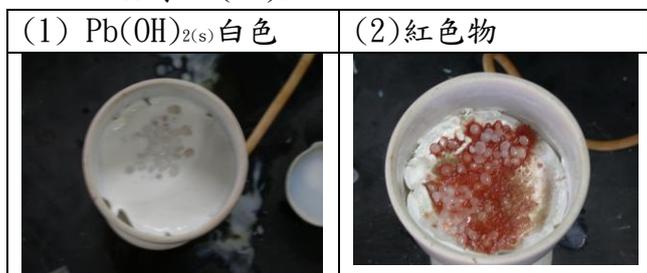


圖.1 Pb(OH)_{2(s)}白色脫水產生紅色物過程

3. NaOH_(s)對 Cu(OH)₂

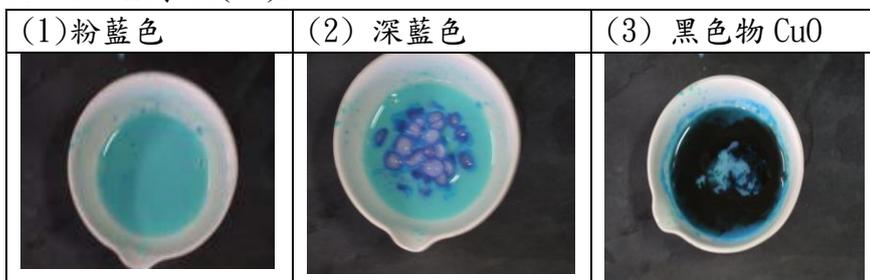


圖.2 Cu(OH)₂脫水產生黑色物 CuO 過程

四. 結論：加入 NaOH_(s)與使用加熱法，均能使 Pb(OH)₂ 及 Cu(OH)₂ 脫水產生氧化物，故 NaOH_(s) 強脫水性。

實驗 1-2

一. 問題：不同 NaOH_(aq)濃度下，β-PbO(yellow)→α-PbO(red)變色的時間探討。

二. 實驗設計：

1. 控制變因：(1)顆粒平均大小：-100+200 mesh 表示此顆粒的平均粒徑為 0.1105mm。

(2)β-PbO (黃色) 各 0.5 克。溫度=18 °C。

2. 操作變因：NaOH_(aq) 濃度=1.0M、2.0M、4.0M、6.0M、8.0M、10.0M、12.0M，20mL。

對照組：H₂O，20mL。溫度=100 °C。30 分鐘。

三. 結果：

1. 表.2 不同 NaOH_(aq)濃度下，β-PbO(yellow)→α-PbO(red)變色的時間

NaOH _(aq) 濃度(M)	對照組	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0
β-PbO 產生紅色沉澱物時間(秒)	剛變色的時間	53	34	12	10	5	2	1
	完全變色的時間	140	110	81	28	8	4	2

2.

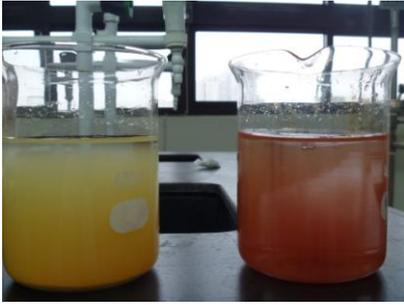


圖.3 β -PbO(yellow) $\xrightarrow{\text{OH}^-}$ α -PbO(red)

四. 結論：

1. 在室溫下， β -PbO 在 NaOH 濃度大於 1.0M 以上，較容易觀察變色，具有催化變色的效果佳。
2. NaOH 濃度越高， β -PbO(yellow) \rightarrow PbO(red) 變色的時間越短，催化變色的效果越佳。

實驗 1-3

一. 問題：加熱對 $\text{PbCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ 及綠色物變色溫度的比較。

二. 實驗設計：

- 1 控制變因：
 - (1) 顆粒平均大小： $-100+200$ mesh 表示此顆粒的平均粒徑為 $0.1105\text{mm}=111\mu\text{m}$ 。
 - (2) 燒杯中含有 $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 水溶液，靜置一個月後，綠色產物。
 - (3) 各取 0.5 克、 $\text{PbCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ 、 $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ 及綠色物放入蒸發皿中。
 - (4) 對照組：各取 0.5 克 α -PbO、 β -PbO 放入蒸發皿中。

2 操作變因：溫度

- (1) 在抽氣裝置及個人安全裝備防護下進行操作。
- (2) 低溫度 ($<300^\circ\text{C}$) 加熱：電熱板。
- (3) 高溫度 ($>300^\circ\text{C}$) 加熱：本生燈、蒸發皿、高溫測定器。
- (4) 測定方式：連續增溫法，以低溫度及高溫度測定計。



圖.4 廢棄物櫃



圖.5 個人安全防護裝備



圖.6 高溫度測定過程

三. 結果：

1. 表. 3 形成黃色物與紅色的溫度

	黃色 β -PbO	紅色 α -PbO
$\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}$	80~82°C	94~97°C
$\text{PbCO}_{3(s)}$	139~142°C	152~157°C
$\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	120~131°C	140~148°C
綠色物	153~158°C	165~171°C
α -PbO	498~504°	
β -PbO		超過 600°C 未變色

2. 綠色物及黃色物



圖. 7 綠色物



圖. 8 黃綠色物



圖. 9 黃色、紅色物



圖. 10 測綠色物變色的溫度

3. α -PbO 在 498~504°C 轉化為 β -PbO



圖. 11 α -PbO 轉化為 β -PbO 變色過程

四. 結論：

- 1 低溫 (<300°C) 加熱法: 可使 $\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}$ 、 $\text{PbCO}_{3(s)}$ 、 $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ 及綠色物快速產生黃色物與紅色。
2. 高溫 (>300°C) 加熱法: α -PbO 在 498~504°C 轉化為 β -PbO; 而 β -PbO(s) 加熱超過 600°C 無法產生 α -PbO。
3. 綠色物與 $\text{PbCO}_{3(s)}$ 、 $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}$ 變色溫度不同, 但較接近 PbCO_3 的變色溫度。

實驗 1-4

一. 問題: 不同 $\text{NaOH}_{(aq)}$ 濃度下, 影響 $\text{PbCO}_{3(s)}$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}$ 、 $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ 及綠色物產生紅色變色的時間的比較。

二. 實驗設計:

1. 控制變因：(1) 顆粒平均大小：-100+200 mesh 表示此顆粒的平均粒徑為 0.1105mm。
 (2) $\text{PbCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ 、 $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ 、綠色物、各 0.5 克。
 溫度 = 18 °C。
2. 操作變因：NaOH_(aq) 濃度 = 1.0 M、2.0 M、4.0 M、6.0 M、8.0 M、10.0 M、12.0 M，
 5mL。

對照組：H₂O，10mL。溫度 = 100 °C。30 分鐘。

三. 結果：

1.



圖. 12 不同 NaOH_(aq) 濃度下，產生紅色沉澱物的情形

2. 表. 4 紅色變色的時間(sec)

NaOH _(aq) 濃度(M)		對照組	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0
Pb(OH) _{2(s)} 變紅色沉澱物	剛變色的時間		113	67	28	24	11	5	3
	完全變色的時間		280	214	130	80	16	8	8
綠色物變紅色沉澱物	剛變色的時間		219	173	133	96	64	46	25
	完全變色的時間		381	326	234	187	71	53	49
Pb ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂ 變紅色沉澱物	剛變色的時間		121	75	37	27	16	8	5
	完全變色的時間		285	234	136	91	23	16	10
PbCO _{3(s)} 變紅色沉澱物	剛變色的時間		123	77	38	28	19	9	6
	完全變色的時間		290	244	146	95	26	18	12

四. 結論：

1. 在室溫下， $\text{PbCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ 與綠色物在 NaOH 濃度大於 1M 以上，較容易變色觀察，綠色物變色時間與其它三者有顯著差距。
2. 變色時間長→短：綠色物 > $\text{PbCO}_3(\text{s})$ > $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ > $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ 。

實驗 1-5

一. 問題：在非水溶劑(CH₃OH)下， $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{s})$ 再加 NaOH_(s) 觀察顏色變化。

二. 實驗設計：

20 克 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ，在非水溶劑(CH₃OH=10mL)下，再加 10 克 NaOH_(s) 觀察顏色變化。

三. 結果：



圖.13 白！綠！黃！紅！



圖.14 白！綠！黃！紅！



圖.15 白！綠！黃！紅！



圖.16 綠！黃！紅！

四. 結論： $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{s})$ 在非水溶劑 (CH_3OH) 及 $\text{NaOH}(\text{s})$ 下，是最有利觀察顏色變化由白→綠→黃→紅的條件。

『第二部份』：單一變因對氫氧化鉛脫水-聚合的探討。

一. 問題：單一變因對 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 生成物顏色變化的探討。

二. 實驗設計：

1 控制變因：(1)先由醋酸鉛 1.2M、100mL 及氫氧化鈉 2.4M、100mL，三次 100mL H_2O 清洗、乾燥製成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 。

(2)室溫=20°C

2 操作變因：(1)攪拌時間 (2) OH^- 濃度高低 (3) 溫度高低 (4) 溶劑比。

3. 步驟：

(1)攪拌時間長短對 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的影響：10 克 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ +10mL H_2O 。連續手動攪拌。各項觀察以 5 分鐘為主。

(2) OH^- 濃度高低對 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的影響：各 2 克 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ +5mL H_2O 。

$\text{NaOH}(\text{aq})$ 濃度=1.0M、2.0M、4.0M、6.0M、8.0M、10.0M、12.0M，5mL。各項觀察 5 分鐘的變化。

(3)溫度高低對 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的影響：各 2 克 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ + 5mL H_2O 。

溫度=30、40、50、60、70、80、90、100°C 水浴恆溫，各溫度 30 分鐘後觀察。

(4) H_2O 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 體積比對 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的影響：各 2 克 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 。

H_2O 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 體積比： H_2O 1、2、3…mL 與 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 9、8、7 mL…配成各 10mL。各攪拌 1 分鐘後，再 20 分鐘後觀察。

三. 結果：

1.表.5 攪拌時間長短對 $Pb(OH)_2$ 的影響

攪拌時間 (分鐘)	0	5	10	15	20	25	30	對照組 靜置 30 分鐘
結果	白色	白色	白色	白淡黃	白淡黃	白淡黃 綠，有黏 稠性	白淡黃綠 ，黏稠度 增加	白色



圖.17 手動攪拌



圖.18 白色物



圖.19 淡黃綠色黏稠物物

2. 表.6 OH^- 濃度高低對 $Pb(OH)_2$ 的影響

NaOH (aq) 濃度(M)	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0	對照組 0.0 M
結果	黃橙色	黃色	黃紅色	紅色	紅色	紅色	紅色	白色



圖.20 白→黃→紅色物

3. 表.7 溫度高低對 $Pb(OH)_2$ 的影響

溫度	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C	對照組 20°C
結果	白色	白色	白色	白色	白色， 黏稠度 增加	白淡黃 綠，黏 稠度增 加	白淡黃 綠，固 化	白淡黃 綠，固 化	白色



圖.21 70~90°C 白淡黃綠色，黏稠度增加

4. 表.8 H₂O 及 C₂H₅OH 體積比對 Pb(OH)₂ 的影響

體積比	0:10	1:9	2:8	3:7	4:6	5:5	6:4	7:3	8:2	9:1	10:0
結果	白色	白色	白色	白色	白色 黏稠度增加	白色 黏稠度增加	白色 黏稠度增加	白色	白色	白色	白色



圖.22 5:5 白色黏稠度增加

四. 結論：攪拌時間長短、OH⁻ 濃度高低、溫度高低、H₂O 及 C₂H₅OH 體積比，均為 Pb(OH)₂ 影響的變因。其影響大小順序為：OH⁻ 濃度高低 > 溫度高低 > 攪拌時間長短 > H₂O 及 C₂H₅OH 體積比。

五. 討論：判斷其影響大小順序是以顏色數量及攪拌黏稠度為依據。

『第三部份』：多變因對氫氧化鉛脫水-聚合的探討。

實驗 3-1

一. 問題：不同溫度、不同 NaOH_(aq) 濃度對 Pb(OH)₂ 生成物顏色變化的探討。

二. 實驗設計：

- 控制變因：(1) 先配製醋酸鉛 1.2M 500mL 及氫氧化鈉 20M 100mL。
(2) 每次實驗醋酸鉛 5mL 與氫氧化鈉 5mL。
(3) 水浴恆溫、二十分。

- 操作變因：(1) NaOH_(aq) 濃度=2.0M、4.0M、6.0M、8.0M、10.0M、12.0M。

(2)溫度=50、60、70、80、90、100℃。

三. 結果：

1.



圖.23 白色！綠色！紅色！

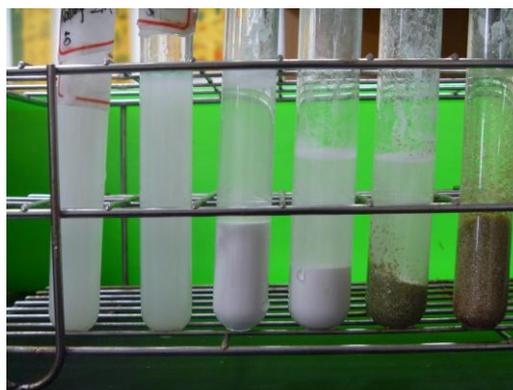


圖.24 透明！白色！綠色！紅色！



圖.25 透明、白色、綠色、黃色、紅色、**灰色**及有亮的結晶等

2. 表.9 1.2M 醋酸鉛在不同 NaOH_(aq) 濃度及不同溫度反應產物

氫氧化鈉	2.0M	4.0M	6.0M	8.0M	10.0M	12.0M
溫度						
50℃	一開始沉澱 後來越澄清	一開始沉澱 後來越澄清	白色	底部有少量綠色	底部有綠色	淡灰綠和紅色
60℃	全變白 (幾乎)	底部少量綠色	紅綠交錯	底部幾乎全紅 少量橘和綠色	全紅.橘 微量灰	底部紅有 灰綠色物

	固體)	色			色物	
70°C	全變白 (固) 底部微黃	(底部) 綠色和 深褐色	淡灰和綠色物 有一點紅色	深紅 綠色交雜	橘紅	橘紅
80°C	全變白 (固) 底部微黃	底部綠 色和 深褐色	紅色和綠色. 淡 灰色	紅和綠+灰色	底部深 紅 旁邊橘 紅	深紅
90°C	淡黃色 和 淡綠色	綠色+少 量紅 色	橘紅色	灰. 褐. 綠+少量 紅	底部紅 旁邊橘 紅 +淡灰色	橘. 紅(較淡)
100°C	底部一 點綠 白色	黃橘色 和淡綠 色交雜	淡黃色 中間有 白色和綠色固 體	褐+紅 上面有白色固 體	橘紅	橘紅

藍字： 有亮的結晶

四. 結論：不同溫度、不同濃度 $\text{NaOH}_{(aq)}$ 對 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2_{(aq)}$ 至少製成透明、白色、綠色、黃色、紅色、灰色及有亮的結晶等七種的混合物。

五. 討論：1. 在 2.0M 濃度 $\text{NaOH}_{(aq)}$ 及溫度 = 60、70、80°C 下，均產生如尿素甲醛樹脂般的白色固體，整個試管沒有水存在，僅有固體凝固在試管中。

2. 由結論及文獻資料顯示：這可能是有不同的聚合體混雜，我們可否能製造單一顏色的物質呢？於是我們朝向同一聚合物方向研究。以不同攪拌速度、不相同濃度 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2_{(aq)}$ 及不同反應溶劑(水及非水質子性比) 為操作變因，繼續研究。

實驗 3-2

一. 問題：不同攪拌速度、不同濃度 $\text{NaOH}_{(aq)}$ 與不同濃度 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2_{(aq)}$ 與在相同溫度反應生成物顏色變化的探討。

二. 實驗設計：

- 控制變因：(1)先配製與在 1.2M 300mL 及氫氧化鈉 20M 100mL
(2)每次實驗醋酸鉛 10mL 與氫氧化鈉 10mL
(3)水浴恆溫、二十分
(4) $\text{NaOH}_{(aq)}$ 濃度=1.0M、2.0M、4.0M、6.0M、8.0M、10.0M、12.0M。
(5)溫度=60°C。
(6)磁石攪拌器：攪拌速度
- 操作變因：(1)攪拌速度 V=2、6、8，五分鐘。
(2)醋酸鉛濃度=1.2M、0.6M。
(3)相同濃度 $\text{NaOH}_{(aq)}$ 。



圖. 26 攪拌裝置器

三. 結果：

1. 60°C 醋酸鉛 1.2M 不同攪拌速度及不同濃度 NaOH_(aq)



圖. 27 M=12, V=2 灰色與 M=4, V=8 白色



圖. 28 M=12, V=6 紅色與 M=12, V=2 灰色

2. 表. 10 60°C 醋酸鉛 1.2M 不同攪拌速度及不同濃度 NaOH_(aq)

氫氧化鈉 濃度	1.0M	2.0M	4.0M	6.0M	8.0M	10.0M	12.0M
攪拌速度							
2	混濁的白 色	淡黃色 (偏白)	底部先 淺綠後 變深綠	灰綠色	綠(微量 橘色在底 部)	綠(微量 紅色在 底部)	灰色
6	混濁的白 色(細)	全白色 (幾乎是 固體)	白色 (細)	淡綠色 (細)	綠色	深綠	深紅色(細)
8	白色 (幾乎是 固體)	全白色 (幾乎是 固體)	白色 (細)	綠色	白色維持 一段時間 較慢變綠 色	綠(微量 橘紅色 在底部)	橘紅色(細)

3. 60°C 醋酸鉛 0.6M 相同攪拌速度及不同濃度 NaOH_(aq)



圖. 29 大部分產物為淡黃綠色

4. 表. 11 60°C 醋酸鉛 0.6M 相同攪拌速度及不同濃度 NaOH_(aq)

氫氧化鈉 濃度	1.0M	2.0M	4.0M	6.0M	8.0M	10.0M	12.0M
攪拌速度							
6	白色	淡黃	灰綠	黃綠色偏黃	淡黃綠色	原來澄清經一段時間有淡綠色和結晶出現	原來澄清經一段時間有灰綠淡綠色出現

四. 結論：

1. 在 60°C、醋酸鉛 1.2M 下，不同攪拌速度及不同濃度 NaOH_(aq) 還是可製成白色、綠色、黃色、紅色等四種的化合物。
2. 在 60°C、醋酸鉛 0.6M，相同攪拌速度=6V，及不同濃度 NaOH_(aq) 下還是可製成白色及、綠色等二種的化合物。

五. 討論：

- 1 在 60°C、醋酸鉛 1.2M 下，攪拌速度=6V 及不同濃度 NaOH_(aq) 有較單一化合物產生。於是再改變醋酸鉛濃度為 0.6M，繼續研究。
2. 在 60°C、醋酸鉛 0.6M，相同攪拌速度=6V，及不同濃度 NaOH_(aq) 下，更有單一化合物產生，可製成白色及、綠色等二種的化合物。
3. 可以 NaOH_(aq) 改成 KOH_(aq) 繼續探討。

實驗 3-3

一. 問題：在不同反應溶劑(水及 C₂H₅OH 體積比)下、相同攪拌速度、相同溫度、相同濃度 NaOH_(aq) 與相同濃度 Pb(CH₃COO)_{2 (aq)} 反應，生成物顏色變化的探討。

二. 實驗設計：

1. 控制變因：(1)醋酸鉛 10 克、NaOH_(s)10 克。
(2)溫度=60°C 水浴恆溫、十分鐘。
(3)攪拌速度=6V，十分鐘。

2. 操作變因：水及 C₂H₅OH 體積比：水 1、2、3...mL 與 C₂H₅OH 配成各 20mL。

三. 結果：

1.



圖.30 10:10, 60°C 淡黃橘偏黃



圖.31 加熱至 110°C 就變紅色

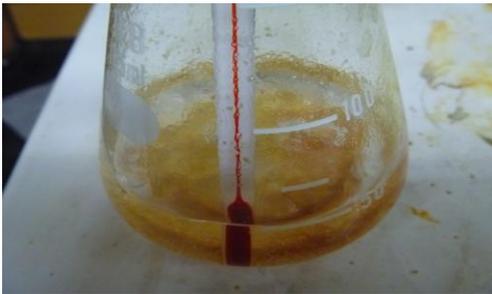


圖.32 17:3 60°C 橘色



圖.33 恢復至室溫=15°C 黃橘色

2. 表.12 60°C 醋酸鉛 10 克、NaOH(s)10 克 攪拌速度= 6V H₂O 及 C₂H₅OH 體積比

H ₂ O 及 C ₂ H ₅ OH 體積比	1:19	2:18	3:17	4:16	5:15	6:14	7:13	8:12	9:11	10:10
結果	乳黃 綠色	乳黃 綠色	淡黃 綠色	淡黃 綠色	淡黃 綠色	淡黃 綠色	淡黃 綠色	淡黃 綠色	鮮黃 綠色	鮮黃 綠色
H ₂ O 及 C ₂ H ₅ OH 體積比	11:9	12:8	13:7	14:6	15:5	16:4	17:3	18:2	19:1	20:0
結果	鮮黃 綠色	鮮黃 綠色	鮮黃 綠色	鮮黃 綠色	淡黃 橘偏 綠	淡黃 橘偏 黃	淡黃 橘偏 橘	黃橘	黃橘	橘色

四. 結論：

1. 在 60°C、醋酸鉛 10 克、NaOH(s)10 克、攪拌速度= 6v、反應十分鐘，若 H₂O 及 C₂H₅OH 體積比 < 3:1 者，為單一淡黃綠色。
2. 在 60°C、醋酸鉛 10 克、NaOH(s)10 克、攪拌速度= 6v、反應十分鐘，若 H₂O 及 C₂H₅OH 體積比 > 3:1 者，為單一黃橘色。

五. 討論：

1. 因考慮溫度要在 60°C 條件下，可以與水互溶，且是非水質子性溶劑，又比較無毒性者，故選用 C₂H₅OH 為非水質子性溶劑。
2. 下次可改以選用乙二醇 [C₂H₄(OH)₂]、丙三醇 [CH₂(OH)CH(OH)CH₂(OH)] 為非水質子性溶劑及加入葡萄糖、蔗糖、澱粉等變因，繼續探討。

『第四部份』：實驗推算綠色、灰色產物($x\text{PbO}\cdot y\text{H}_2\text{O}$)中，(x:y) 比範圍及比。

實驗 4-1

一.問題：在不同 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 濃度及不同溫度下，推測出綠色、灰色產物($x\text{PbO}\cdot y\text{H}_2\text{O}$)中，(x:y) 值範圍。

二.步驟：

1. 製造：(1) $\text{Pb}(\text{OH})_2=\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2) $5\text{PbO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3) $6\text{PbO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) $x\text{PbO}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ 綠色物
(5) $x\text{PbO}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ 。灰色物。

(1) $\text{Pb}(\text{OH})_2=\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$

(A) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO}_3)_{2(\text{aq})} + 2\text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_{2(\text{s})} + 2\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO}_3)_{(\text{aq})}$ 。

(B)以 1.2M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO}_3)_{2(\text{aq})}$ 50mL + 8M $\text{NH}_3(\text{aq})$ 100mL 溫度 = 25°C 速形成了白色的沉澱物。

(2) $5\text{PbO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ：(A)100g $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$ +100 mL H_2O ，先加熱至 100°C 沸騰

(B)50g $\beta\text{-PbO}$ ，先充分研磨再加入(A)溶液，劇烈攪拌，熱水沸騰

60 分鐘，再加 400mL 蒸餾水，靜置、冷卻。再加 50mL 的 11.25M $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 、劇烈攪拌迅，速形成了白色的沉澱物。資料來源：
united states patent office (1966)。

(3) $6\text{PbO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ： $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$ (20 克) 溶於 50 毫升的水。然後，100 毫升的 10% 苛性鈉溶液 (10 克氫氧化鈉解決了 90 毫升水) 加入恆攪拌，迅速形成了白色的沉澱物。資料來源：SAA Sajadi 著作 April 2007。

(4) $x\text{PbO}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ 綠色物：(A)1.2M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO}_3)_{2(\text{aq})}$ 50mL +10.0M $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 50mL。

(B)攪拌速度 $V=6$ ，五分鐘。(C)溫度 = 60°C。

(D)純化：1M $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ 1M 20mL，五分鐘。

(5) $x\text{PbO}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ 灰色物：

(A)1.2M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO}_3)_{2(\text{aq})}$ 50mL + 12M $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 50mL

(B)攪拌速度 = 2，五分鐘。(C)溫度 = 60°C

(D)純化：1M $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ 1M 20mL，五分鐘。

(6)(1)~(5)生成物冷卻後，均以蒸餾水四次洗清，每次 300 mL。在乾燥箱 40°C 下，乾燥時間 24 小時後，該產品保存在乾燥器乾燥。

(7) 顆粒平均大小：-100+200 mesh 表示此顆粒的平均粒徑為 0.1105mm。

2. 操作方式： $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $5\text{PbO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $6\text{PbO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $x\text{PbO}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ (綠)、 $x\text{PbO}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ (灰) 各 0.5g。

(1)不同 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 濃度 = 0.2M、0.4M、0.6M、0.8M、1.0M、2.0M，2mL。室溫 = 25°C，觀察 5 分鐘。

(2) 恆溫箱恆溫加熱法：80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190、200、210、220、230、240℃。各 30 分鐘。

三. 結果：

(一)



圖. 34 $x\text{PbO}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ 綠色物



圖. 35 紅與灰對照



圖. 36 $6\text{PbO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 白色→橙色

(二) 表. 13 在不同 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 濃度下顏色變化過程

	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$5\text{PbO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$6\text{PbO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$x\text{PbO}\cdot y\text{H}_2\text{O}$	$x\text{PbO}\cdot y\text{H}_2\text{O}$
0.2M	白色	白色	白色	綠色	灰綠色
0.4M	淡黃色	黃綠色	白色	綠色	灰綠色灰
0.6M	黃色	淡黃色	黃綠色	綠色	淡黃灰
0.8M	紅色	黃色	淡黃色	黃綠色	黃綠色
1.0M	紅色	紅色	橙色	黃色	黃色
2.0M	紅色	紅色	紅色	紅色	紅色

(三) 表. 14 在不同溫度下顏色變化過程

°C	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$5\text{PbO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$6\text{PbO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$x\text{PbO}\cdot y\text{H}_2\text{O}$	$x\text{PbO}\cdot y\text{H}_2\text{O}$
80	白色	白色	白色	綠色	灰色
90	黃色	白色	白色	綠色	灰色
100	紅色	白色	白色	綠色	灰色
110	紅色	白色	白色	綠色	灰色
120	紅色	黃綠色	白色	綠色	灰色
130	紅色	淡黃色	白色	綠色	灰色
140	紅色	黃色	黃綠色	綠色	灰色
150	紅色	黃色	淡黃色	綠色	灰色
160	紅色	黃色	黃色	淡黃綠色	灰色
170	紅色	黃色	黃色	黃綠色	灰色
180	紅色	黃色	黃色	淡黃色	灰色
190	紅色	黃色	黃色	黃色	淡黃綠色
200	紅色	黃色	黃色	黃色	黃綠色

210	紅色	黃色	黃色	黃色	淡黃色
220	紅色	黃色	黃色	黃色	黃色
230	紅色	黃色	黃色	黃色	黃色
240	紅色	黃色	黃色	黃色	黃色

四. 結論：

- (1) $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 黃 \rightarrow 紅變色溫度=90~100 $^{\circ}\text{C}$ 。(2) $5\text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 淡黃 \rightarrow 黃變色溫度=130~140 $^{\circ}\text{C}$ 。(3) $6\text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 淡黃 \rightarrow 黃變色溫度=150~160 $^{\circ}\text{C}$ 。(4) $x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (綠色) 淡黃 \rightarrow 黃變色溫度=180~190 $^{\circ}\text{C}$ 。(5) $x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (灰色) 淡黃 \rightarrow 黃變色溫度=220~230 $^{\circ}\text{C}$ 。
- 由上述實驗推論此綠色、灰色物 $x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 聚合度均高於 $6\text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 故 $x:y$ 比均大於(3:1)。

五. 討論：

- 製備 $\text{Pb}(\text{OH})_2 = \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，以 8M $\text{NH}_3(\text{aq})$ 為宜，避免在強鹼下脫水情況，產生越多聚合度高的白色沉澱物。
- $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 單體在加熱或鹼性中較易變為 $\beta\text{-PbO}$ 及 $\alpha\text{-PbO}$ 。 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 單體在鹼濃度越高或時間越長下，脫水情況越多，聚合度就高；若形成較高聚合度的聚合物後，受加熱及鹼濃度要越高，顏色才會變化。

表. 15 製備混合後 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 濃度

	$5\text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$6\text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 綠色	$x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 灰色
製備混合後 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 濃度	$\text{NaOH}(\text{aq})$ 為限量試劑，濃度為 0.0M	0.757M	3.8M	4.8M

- $6\text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (資料來源：SAA Sajadi 著作 April 2007)，就是 $\alpha\text{-PbO}$ 分子模型中 $6\text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}_6\text{O}_8\text{H}_4$ 。G Гребенюк А. Г., (2004 年)的 $\alpha\text{-PbO}$ 及 $\beta\text{-PbO}$ 分子模型系統詳如總討論。

實驗 4-2

- 問題：1. $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq})$ 與 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 以製成綠色物 $x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 求出 $x:y$ 近似比。
2. $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq})$ 與 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 以製成灰色物 $x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 求出 $x:y$ 近似比。

二. 實驗步驟：

- $x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 。綠色物之製備：同實驗 4-1 步驟，綠色物 20 克，三次實驗。
- $x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 。灰色物之製備：同實驗 4-1 步驟，灰色物 20 克，三次實驗。
- 操作方式：
 - 器材：A. 電子天平 B. 研鉢及杵 C. 試管夾 D. 恆溫加熱箱 E. 本生燈 F. 蒸發皿。
 - 待測物事先研磨成細小顆粒，盡可能使失水反應蒸發進行充分。加熱箱 80 $^{\circ}\text{C}$ ，持續 24 小時乾燥。
 - 稱量——用天平準確稱量一乾燥瓷蒸發皿，並用此蒸發皿稱取研碎了的待測物。
 - 加熱——盛有待測物的蒸發皿，放入加熱箱慢慢連續增溫至 250 $^{\circ}\text{C}$ ，持續 2 小時，直到待測物完全變色，不再逸出水蒸氣為止。然後將蒸發皿放在乾燥器裏冷卻。
 - 稱量——稱量冷卻後的蒸發皿，記下瓷坩堝和待測物的重量。

(6) 再把盛有無水待測物的蒸發皿，用本生燈高溫加熱 20 分鐘後，放在乾燥器裏冷卻後再稱量，重複至兩次加熱實驗稱量，重量相差不超過 0.001g 為止。

(7) 計算： $x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ $x:y=$

三. 結果：

(一) 綠色物 $x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$

1.



圖.37 洗清、40°C 下，乾燥 24 小時



圖.38 加熱箱 80°C，持續 24 小時乾燥。



圖.39 有紫紅色



圖.40 連續增溫過程顏色的變化

2. 實驗數據：

W1: 加熱前待測物質量。 W2: 容器質量。 W3: (容器+待測物) 質量

W4: 加熱後第一次 (容器+待測物) 質量

W5: 加熱後第二次 (容器+待測物) 質量

W6：加熱後第三次（容器＋待測物）質量

W7：水合水重=W3-W6

W8：平均待測物重

W9：平均水合水重

表.16 綠色物 $x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$

	第一次實驗	第二次實驗	第三次實驗
W1	20.034 g	20.056 g	20.076 g
W2	18.133g	18.133g	18.133g
W3	38.167 g	38.189g	38.209g
W4	37.991 g	38.015g	38.032g
W5	37.889 g	38.012g	38.030g
W6	37.989 g	38.012g	38.030g
W7	0.178 g	0.177	0.179
W8	20.055 g		
W9	0.178 g		
$x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ x:y 比	計算： $x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ $\text{PbO}:\text{H}_2\text{O}=x:y=(20.055/223):(0.178/18) \approx 9:1$		

(二) 灰色物 $x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$

1.



圖.41 洗清乾燥後
 $x \text{ PbO} \cdot y \text{ H}_2\text{O}$



圖.42 黃中有綠色



圖.43 黃色

表.17 灰色物 $x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$

	第一次實驗	第二次實驗	第三次實驗
W1	20.144 g	20.146 g	20.178 g
W2	18.143 g	18.143 g	18.143 g
W3	38.287 g	38.289 g	38.321 g
W4	38.189 g	38.188 g	38.222 g
W5	38.185 g	38.187 g	38.219 g
W6	38.185 g	38.186 g	38.217 g
W7	0.102 g	0.103 g	0.104 g
W8	20.156 g		

W9	0.1003 g
$x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$	計算: $x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ $\text{PbO}:\text{H}_2\text{O}=x:y=(20.156/223):(0.1003/18)\approx 16:1$
x:y 比	

四. 結論：由實驗數據計算出 $x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ，綠色物 $x:y \approx 9:1$ ，灰色物 $x:y \approx 16:1$ 。

五. 討論

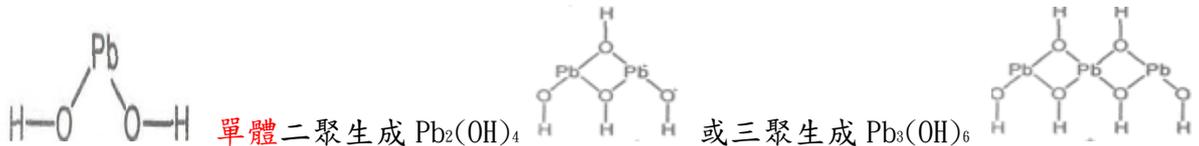
1. 在 $\alpha\text{-PbO}$ 及 $\beta\text{-PbO}$ 系統比較推論下，綠色物較可能為 $\beta\text{-PbO}$ 系統中水合模型的 $18\text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}_{18}\text{O}_{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。灰色物較可能為 $\beta\text{-PbO}$ 系統中水合模型的 $32\text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}_{32}\text{O}_{32} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。
2. 綠色物及灰色物亦可能是 $(x:y)$ 比大於 $(9:1)$ 以上的 $\alpha\text{-PbO}$ 模型化合物，這問題值得繼續利用高精密儀器及方法確定之。

伍、總討論：

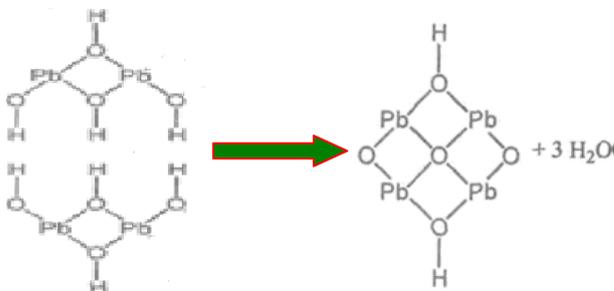
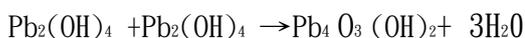
一. $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 聚合理論：

當我們研究接近尾聲時，發現 *G Гребенюк А. Г., (2004)* 的著作，作者在 **烏克蘭文獻中** 指出：以理論模擬水吸附對 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 穩定形成 polymorphic form (多晶形式) 一氧化鉛的研究，是以量子化學計算方法，開展對一氧化鉛晶體的分子模型，及 α -and β -形式中能量和幾何形狀的探討，並用半經驗 SCFMO LCAO 用 MNDO 方法處理。**水分子的吸附已被證明是導致小顆粒的穩定化合物**。底下是一些重要基本資料：

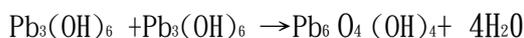
(一) 以 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 聚合成各種化合物，而 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 單體、二聚合、三聚合為基本聚合組成因子。

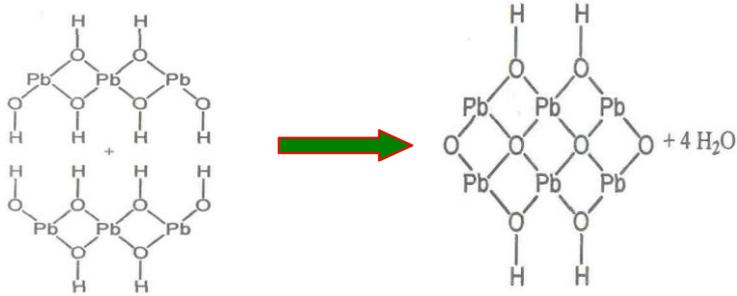


2. 二聚+二聚 \rightarrow 四聚脫水

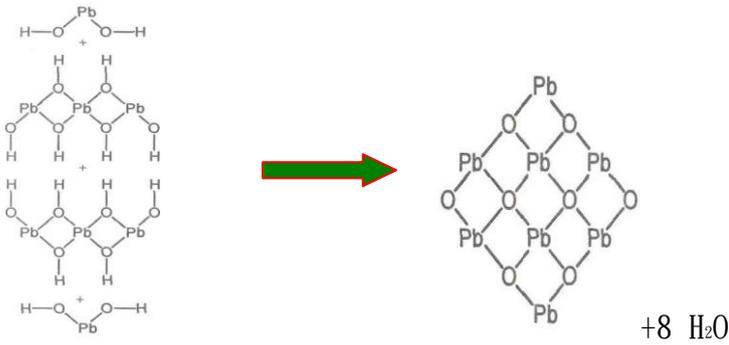


3. 三聚+三聚 \rightarrow 六聚脫水



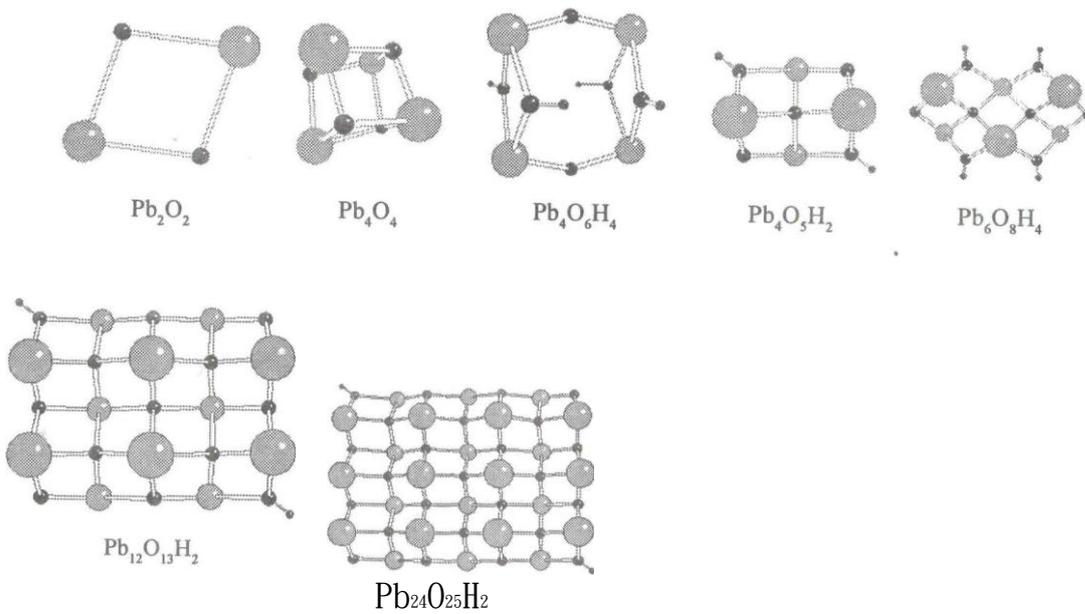


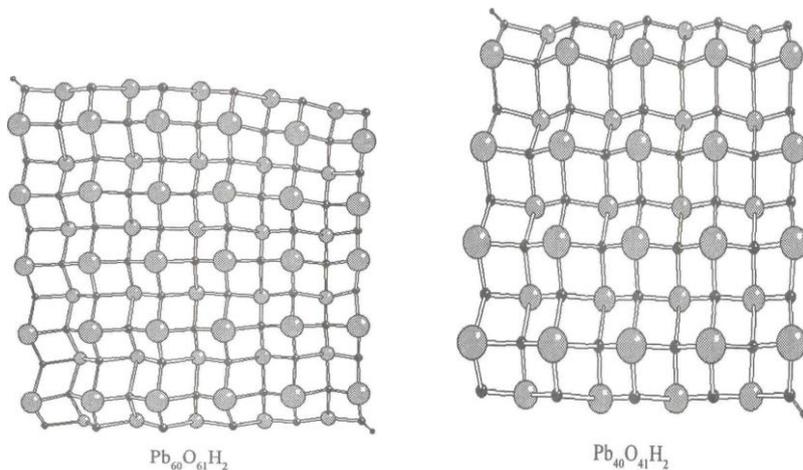
4. $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{三聚} + \text{三聚} + \text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{八聚脫水}$
 $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{Pb}_3(\text{OH})_6 + \text{Pb}_3(\text{OH})_6 + \text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Pb}_8\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O}$



(二) $\alpha\text{-PbO}$ 分子模型，9種分子模型。

1. 第一分子模型的 $\alpha\text{-PbO}$ (大子彈 vidpovidayut鉛原子)





2. 表. 18 α -PbO 分子模型能量特徵

基本模型	水合模型	每莫耳生成熱(Kcal/mol)
Pb ₄ O ₅ H ₂	Pb ₄ O ₅ H ₂ = 4PbO · H ₂ O	-185. 8
Pb₆O₈H₄	Pb₆O₈H₄ = 6PbO · 2H₂O	-350. 5
Pb ₁₂ O ₁₃ H ₂	Pb ₁₂ O ₁₃ H ₂ = 12PbO · H ₂ O	-500. 9
Pb ₂₄ O ₂₅ H ₂	Pb ₂₄ O ₂₅ H ₂ = 24PbO · H ₂ O	-997. 6
Pb ₄₀ O ₄₁ H ₂	Pb ₄₀ O ₄₁ H ₂ = 40PbO · H ₂ O	-1672. 3
Pb ₆₀ O ₆₁ H ₂	Pb ₆₀ O ₆₁ H ₂ = 60PbO · H ₂ O	-2524. 6
實用新型		
Pb ₄ O ₄		-158. 4
Pb ₂ O ₂		-32. 8
PbO		+29. 0
Pb ₄ O ₆ H ₄	Pb ₄ O ₆ H ₄ = 4PbO · 2H ₂ O	-296. 7

3. α -PbO ΔE_c 的計算過程：

$$\Delta H_f(\alpha\text{-PbO}) = 0,25\Delta H_f(\text{Pb}_{60}\text{O}_{61}\text{H}_2) - 0,5\Delta H_f(\text{Pb}_{40}\text{O}_{41}\text{H}_2) + 0,25\Delta H_f(\text{Pb}_{24}\text{O}_{25}\text{H}_2) = -49,4 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f(\alpha\text{-PbO}) = 0,25\Delta H_f(\text{Pb}_{40}\text{O}_{41}\text{H}_2) - 0,5\Delta H_f(\text{Pb}_{24}\text{O}_{25}\text{H}_2) + 0,25\Delta H_f(\text{Pb}_{12}\text{O}_{13}\text{H}_2) = -44,5 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f(\alpha\text{-PbO}) = 0,25\Delta H_f(\text{Pb}_{24}\text{O}_{25}\text{H}_2) - 0,5\Delta H_f(\text{Pb}_{12}\text{O}_{13}\text{H}_2) + 0,25\Delta H_f(\text{Pb}_4\text{O}_5\text{H}_2) = -45,4 \text{ ккал/моль}.$$

$$\Delta H_f(\alpha\text{-PbO}) = 0,0625\Delta H_f(\text{Pb}_{60}\text{O}_{61}\text{H}_2) - 0,0625\Delta H_f(\text{Pb}_{40}\text{O}_{41}\text{H}_2) - 0,0625\Delta H_f(\text{Pb}_4\text{O}_4) = -38,4 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f(\alpha\text{-PbO}) = 0,0833\Delta H_f(\text{Pb}_{40}\text{O}_{41}\text{H}_2) - 0,0833\Delta H_f(\text{Pb}_{24}\text{O}_{25}\text{H}_2) - 0,0833\Delta H_f(\text{Pb}_4\text{O}_4) = -43,0 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f(\alpha\text{-PbO}) = 0,125\Delta H_f(\text{Pb}_{24}\text{O}_{25}\text{H}_2) - 0,125\Delta H_f(\text{Pb}_{12}\text{O}_{13}\text{H}_2) - 0,125\Delta H_f(\text{Pb}_4\text{O}_4) = -42,3 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f(\alpha\text{-PbO}) = 0,25\Delta H_f(\text{Pb}_{12}\text{O}_{13}\text{H}_2) - 0,25\Delta H_f(\text{Pb}_4\text{O}_5\text{H}_2) - 0,25\Delta H_f(\text{Pb}_4\text{O}_4) = -39,1 \text{ ккал/моль};$$

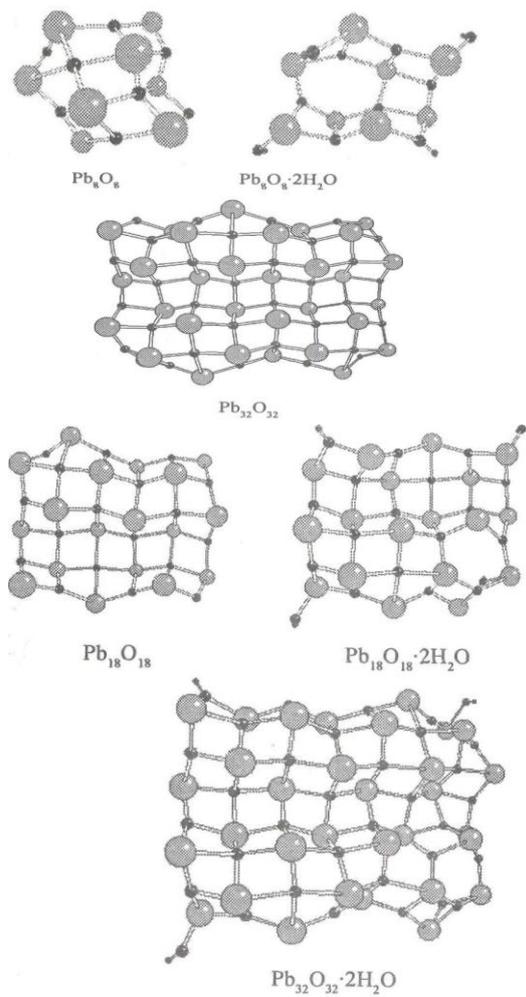
$$\Delta H_f(\alpha\text{-PbO}) = 0,5\Delta H_f(\text{Pb}_6\text{O}_8\text{H}_4) - 0,5\Delta H_f(\text{Pb}_4\text{O}_6\text{H}_4) = -26,9 \text{ ккал/моль}.$$

$$\Delta E_c = \Delta H_f(\alpha\text{-PbO}) - \Delta H_f(\text{PbO}) = -78,4 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta E_c = -49.4 - 29 = -78.4 \text{ Kcal/mol}$$

(三) β -PbO 分子模型，6 種分子模型。

1. 第二分子模型 β -PbO (大子彈 vidpovidayut 鉛原子)



2. 表. 19 β -PbO 分子模型 能量特徵

Nehidratovani 模型	每莫耳生成熱 (Kcal/mol)
Pb_8O_8	-241.7
$Pb_{18}O_{18}$	-578.1
$Pb_{32}O_{32}$	-1068.1
水合模型	
$Pb_8O_8 \cdot 2H_2O = 8PbO \cdot 2H_2O = Pb_8O_{10}H_4$	-442.7
$Pb_{18}O_{18} \cdot 2H_2O = 18PbO \cdot 2H_2O = Pb_{18}O_{20}H_4$	-763.4
$Pb_{32}O_{32} \cdot 2H_2O = 32PbO \cdot 2H_2O = Pb_{32}O_{34}H_4$	-1264.1

結果: 吸附的水分子會導致小顆粒的穩定化合物。

3. β -PbO ΔE_c 的計算過程:

$$\Delta H_f(\beta\text{-PbO}) = 0,25\Delta H_f(\text{Pb}_{32}\text{O}_{32}) - 0,5\Delta H_f(\text{Pb}_{18}\text{O}_{18}) + 0,25\Delta H_f(\text{Pb}_8\text{O}_8) = -38,4 \text{ ккал/моль.}$$

$$\Delta H_f(\beta\text{-PbO}) = 0,25\Delta H_f(\text{Pb}_{32}\text{O}_{32} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - 0,5\Delta H_f(\text{Pb}_{18}\text{O}_{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 0,25\Delta H_f(\text{Pb}_8\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = -44,7 \text{ ккал/моль.}$$

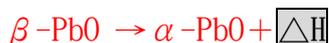
$$\Delta E_c = \Delta H_f(\beta\text{-PbO}) - \Delta H_f(\text{PbO}) = -73,7 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta E_c = -44.7 - 29 = -73.7 \text{ Kcal/mol}$$



$$\alpha\text{-PbO} \text{ 之 } \Delta E_c = -49.4 - 29 = -78.4 \text{ Kcal/mol}$$

$$\beta\text{-PbO} \text{ 之 } \Delta E_c = -44.7 - 29 = -73.7 \text{ Kcal/mol}$$



$$\Delta H = -78.4 - (-73.7) = -4.7 \text{ KCal/mol} = -19.7 \text{ KJ/mol}$$

二. 本實驗驗證及文獻舉證：OH濃度扮演形成不同聚合度的重要變因。

(一) 本實驗驗證：由本實驗「單一變因對氫氧化鉛脫水-聚合的探討」及「多變因對氫氧化鉛脫水-聚合的探討」結論歸納為：OH濃度扮演聚合度中重要變因。

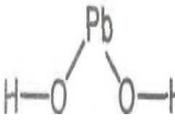
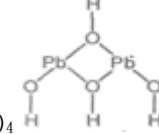
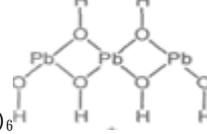
(二) OH濃度扮演脫水性功能。

1. 我們的推論

(1) 表. 20 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 直線連接

$2\text{Pb}(\text{OH})_2$	$3\text{Pb}(\text{OH})_2$	$n \text{Pb}(\text{OH})_2$
$2\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$n\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Pb}_n\text{O}_{(n-1)}(\text{OH})_2 + (n-1)2\text{H}_2\text{O}$
$2\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2$	$3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$	$n \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Pb}_n\text{O}_{(n-1)}(\text{OH})_2$
$2\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$	$3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$	$n \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$

(2) 表. 21 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 平面或立體連接

$\text{Pb}(\text{OH})_2$ 	$\text{Pb}_2(\text{OH})_4$ 	$\text{Pb}_3(\text{OH})_6$ 
$\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2\text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3\text{PbO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$	$2\text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{PbO} + 2\text{H}_2\text{O}$	$3\text{PbO} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{PbO} + 3\text{H}_2\text{O}$

2. D.L. Perry and T.J. Wilkinson 2007 年研究自製 $\alpha\text{-PbO}(\text{red})$ 純物質產物中，沒有產生 $5\text{PbO} \cdot$

2H₂O or 3PbO·H₂O (Pb₆O₈H₄)等副產物。亦即 5PbO·2H₂O or 3PbO·H₂O (Pb₆O₈H₄)等在學術界早已確認存在。

(D.L. Perry and T.J. Wilkinson 2007 年

<http://www.springerlink.com/content/c454365074331124/>)

3. 因此 3PbO·H₂O可能有兩種聚合方式：



(2) 平面或立體連接：三聚+三聚 →六聚脫水



6PbO · 2H₂O簡化為3PbO·H₂O。

(三)文獻舉證：不同濃度 NaOH_(aq)製成，不同聚合度的白色物。

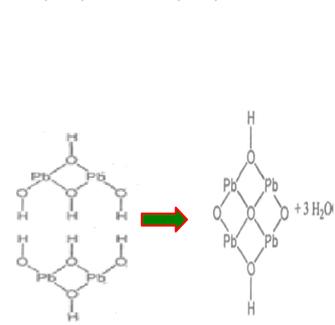
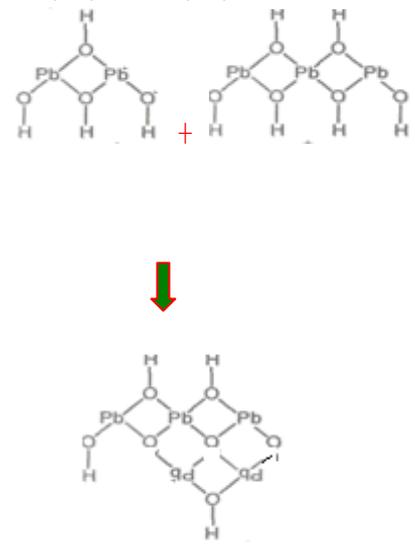
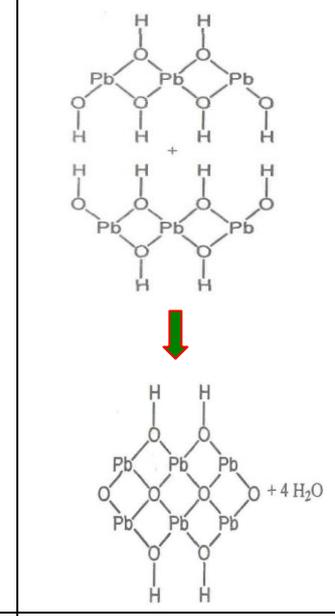
5PbO · 2H₂O 及 6PbO · 2H₂O 早已經 1966 年及 2007 年被提出製法，但沒有聚合理論整合說明。本研究首創以聚合理論說明如下：

5PbO · 2H₂O 就是 Pb₅O₃ (OH)₄ 及 6PbO · 2H₂O 就是 Pb₆ O₄ (OH)₄。

1. 二聚+三聚 →五聚脫水，亦即 Pb₂(OH)₄ +Pb₃(OH)₆: → Pb₅O₃ (OH)₄+ 3H₂O，Pb₅O₃ (OH)₄ 就是 5PbO · 2H₂O。

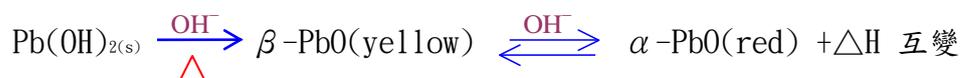
2. 三聚+三聚 →六聚脫水，亦即 Pb₃(OH)₆ +Pb₃(OH)₆ →Pb₆ O₄ (OH)₄+ 4H₂O，Pb₆ O₄ (OH)₄ 就是 6PbO · 2H₂O。

3. 表. 22 聚合理論說明 5PbO · 2H₂O 與 6PbO · 2H₂O 的結合

二聚+二聚 →四聚脫水 Pb ₂ (OH) ₄ +Pb ₂ (OH) ₄	二聚+三聚 →五聚脫水 Pb ₂ (OH) ₄ +Pb ₃ (OH) ₆	三聚+三聚 →六聚脫水 Pb ₃ (OH) ₆ +Pb ₃ (OH) ₆
		
Pb ₄ O ₅ (OH) ₂ + 3H ₂ O	Pb ₅ O ₃ (OH) ₄ + 3H ₂ O	Pb ₆ O ₄ (OH) ₄ + 4H ₂ O
4PbO · H ₂ O	5PbO · 2H ₂ O	6PbO · 2H ₂ O
4PbO +H ₂ O	5PbO +2H ₂ O	6PbO +2H ₂ O
	已知：白色常溫下穩定 製備： (1)100g Pb(CH ₃ COO ₃) ₂ ·3H ₂ O _(aq) +100 mL H ₂ O，先加熱至 100°C 沸騰。	已知：常溫下穩定 160°C 生成 PbO 製備： (1)醋酸鉛 (20 克) 溶於 50 毫升的水。然後，100 毫升的 10% 苛性鈉溶液 (10 克氫氧化鈉) 解決了 90 毫

	<p>(2) 50g β-PbO, 先充分研磨再加入(1)溶液, 劇烈攪拌, 熱水沸騰 60 分鐘, 再加 400mL 蒸餾水, 靜置、冷卻。再加 50mL 的 11.25M $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$、劇烈攪拌, 速形成了白色的沉澱物。</p> <p>(3) $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 為限量試劑混合後 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 濃度為 0.0M。</p> <p>資料來源: united states patent office (1966)</p>	<p>升水) 加入恆攪拌, 迅速形成了白色的沉澱物。</p> <p>(2) 混合後 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 濃度為 0.757M。</p> <p>資料來源: SAA Sajadi 著作 April 2007</p>
--	---	--

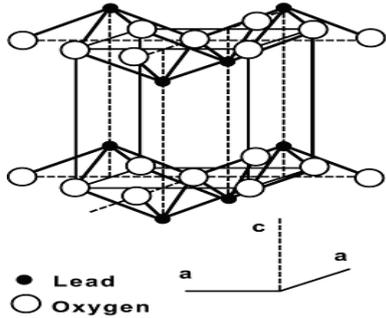
三. OH^- 催化現象的討論。

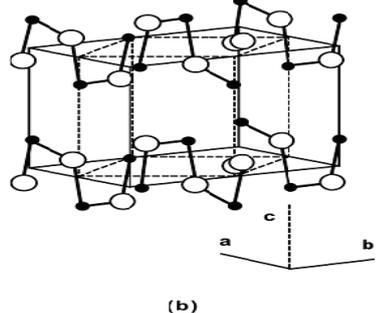


(一). 表. 23 加熱與 OH^- 方式反應難、易的比較

	<p>一般 $\text{Pb} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \beta\text{-PbO}$ $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO} + 1.67\text{KJ}$ 曾國輝(民 80)</p>	<p>從白色 $\text{Pb}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ 聚合生成 $\text{Pb}(\text{OH})_{2(\text{s})} \rightarrow \beta\text{-PbO}$ $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO} + 19.7\text{KJ}$ <i>G Гребенюк А. Г.</i>, (2004 年)</p>
加熱	難	難
OH^-	易	易
	$\alpha\text{-PbO} + 1.67\text{KJ} \rightarrow \beta\text{-PbO}$	$\alpha\text{-PbO} + 19.7\text{KJ} \rightarrow \beta\text{-PbO}$
加熱	易	易

(二) 表. 24 $\alpha\text{-PbO}$ 和 $\beta\text{-PbO}$ 的晶體結構

Tetragonal (四方)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	<p>$\alpha\text{-PbO}$ (red)</p>  <p>● Lead ○ Oxygen (a)</p>
--------------------	----------------	--------------------------------	---

Orthorhombic (斜方)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	β -PbO (yellow)  (b)
----------------------	-------------------	--------------------------------	--

D.L. Perry and T.J. Wilkinson 2007 年 <http://www.springerlink.com/content/c454365074331124/>

(三) 曾劍波(2007) 研究：4-巰基吡啶分子吸附在半導體氧化物表面的拉曼光譜指出：由於 α -PbO 和 β -PbO 的晶體結構不同，使得其表面的 Pb、O 原子的分佈不同，導致 α -PbO 和 β -PbO 表面的極性強弱不同：

(<http://cdmd.cnki.com.cn/Article/CDMD-10183-2007094072.htm>)

(四) β -PbO 晶體結構【謝騏軒 (民 93)】

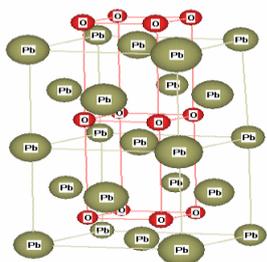


圖. 44 體結構放大圖

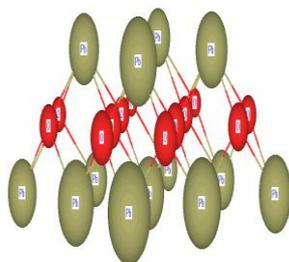


圖. 45 Pb-O 的鍵結示意圖

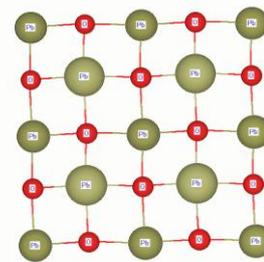
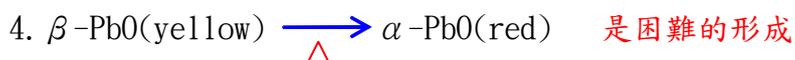
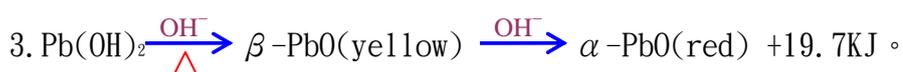
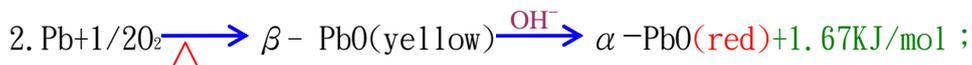


圖. 46 晶體結構的頂面鳥瞰圖

(五) α -PbO 和 β -PbO 表面的極性強弱不同，可由加熱 (原子振動重排) 或由不同 OH^- (極性) 濃度改變的晶體結構， β -PbO(yellow) $\xrightarrow{\text{OH}^-}$ α -PbO(red)



1. 影響反應速率的因素除了反應物的性質以外，濃度、溫度和催化劑也是影響反應速率的重要因素。提高反應溫度，即增加了活化分子的百分數，也增加了單位時間內反應物分子有效碰撞的次數，導致反應速率加快。使用正催化劑，改變了反應歷程，降低了反應所需的活化能，使反應速率加快。



5. 而 OH^- 在 (2)~(3) 這兩種不同製程中，均使 β -PbO(yellow) 加速反應 α -PbO(red) 生成，反應活化能降低，故 OH^- 具催化功能。

四. $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 脫水—聚態物顏色的討論。

(一) 鉛粉顏色

1. 氧化度: 鉛粉中氧化鉛所占的重量百分比稱為氧化度。
2. 鉛粉狀態: 是表層為氧化鉛, 內層為金屬鉛的顆粒狀粉末物。
3. 顏色: 由顆粒中 **氧化鉛的含量**、**顆粒結構**和**尺寸的大小**等因素來決定, 隨著氧化度的增加, 粉末由黑色逐漸轉變為黃綠色或灰黃色。氧化度高的顏色近黃; 氧化度低的顏色近黑, 通常的顏色為灰綠或黃綠。

【何海軍(2009): <http://hhjyang.blog.163.com/blog/static/1343539502009111011204233/>】

(二) $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 脫水—聚態物顏色的解釋: **氧化鉛的含量**、**顆粒結構**和**尺寸的大小**等因素來決定。

1. 若一種顏色是一種純物質。

本研究在多變因操作下, 至少製成透明、白色、綠色、黃色、紅色、灰色、紫及有亮的結晶等八種的混合物。是因為在不同聚態度大小、不同顆粒結構和不同尺寸的大小下, 由 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 脫水—聚態, 產生不同聚態體就會有不同顏色產生。

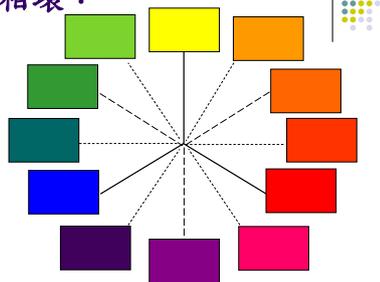
2. 若一種顏色是兩種以上純物質混合而成。

若 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 脫水—聚態物基本顏色為白色、紅色、黃色、藍色。則可搭配產生 13 種顏色, 如色相環所示。而 *G Гребенюк А. Г.*, (2004) 的著作 $\alpha\text{-PbO}$ 分子模型, 9 種分子模型; $\beta\text{-PbO}$ 分子模型, 6 種分子模型, 共 15 種。 $5\text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 就是 $\text{Pb}_5\text{O}_3(\text{OH})_4$ 是白色, 已由資料來源: united states patent office (1966); $6\text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 就是 $\text{Pb}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 是白色, 已由資料來源: SAA Sajadi 著作 April 2007 證明等 2 種色。

3. 推論應該有基本色藍色的 $x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 存在。

運用紅、黃、藍三原色, 可以互相調配出: 橙、綠、紫等 (第二次色), 以及紅橙、黃橙、黃綠、藍綠、藍紫、紅紫等 (第三次色), 組成十二色的色相環及二十四色的色相環。

色相環:



24 色相環

(1) 間接證據 紫色 = 藍色 + 紅色 混合

(A) 紫色

(B) 紫色



圖. 47 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 在非水溶劑(CH_3OH)、固體的 $\text{NaOH}_{(s)}$ 下，顏色由白、綠、黃、紅、**紫**，層次分明的變化。



圖. 48 $\alpha\text{-PbO}$ 轉化為 $\beta\text{-PbO}$ 變色過程

(2) 間接證據. **綠色** = **藍色** + **黃色** 混合



圖. 49 淺綠色



圖. 50 綠色

(3) 由 (1) ~ (2) 推論應該有基本色藍色  的 $x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 存在。

4. 由 **實驗 3-1** 中，圖. 25 **灰色物** 靜置一個月後，大部灰色消失變成綠色物；可能灰色在 **OH 或者照光 (UV)** 下，轉變成綠色物，值得繼續探討。

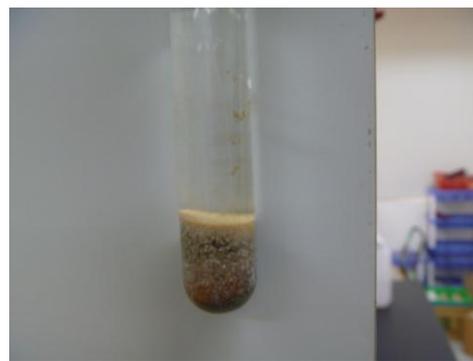


圖. 51-1 **灰色物** 靜置一個月後，大部灰色消失變成綠色物



圖. 51-2 灰色物 靜置一個月後，大部灰色消失變成綠色物

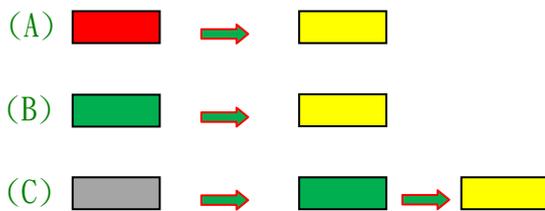
5. $x \text{ PbO} \cdot y \text{ H}_2\text{O}$ 灰色，由實驗及推測有五種可能混合，但最後均變會黃色。

說明：

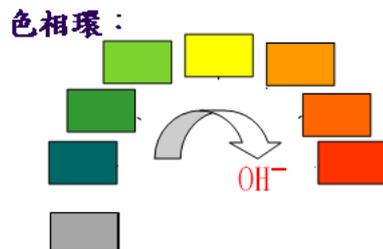
(1) 色料的混合又稱「明度減少混合」，一般來說，色料的混合會產生如下的結果。

- (A) 紅 + 黃 + 藍 = 灰黑色 (B) 黃 + 紫 = 灰色 (C) 藍 + 橙 = 灰色
 (D) 紅 + 小量綠 = 灰色 (E) 綠 + 小量紅 = 灰綠

(2) 本研究歸納結果：無 OH^- 存在時，加熱使不同聚合度顏色最後變化至黃色。



(3) 本研究歸納結果：(A) OH^- 存在時，加熱使不同聚合度顏色最後變化至紅色。
 (B) 不同 OH^- (極性) 濃度，使不同聚合度顏色變化至紅色。



(4) 證據： $x \text{ PbO} \cdot y \text{ H}_2\text{O}$ 灰色

(A)



圖. 52 清洗前灰綠色物
(含 OH^-)



圖. 53 灰綠色物 → 黃綠色



圖. 54 黃綠色 → 紅色

(B)



圖.55 清洗乾燥後灰色物 圖.56 加熱過程黃中有綠色 圖.57 黃色

陸、總結論：

一. NaOH 脫水性、催化現象及綠色物性質探討。

NaOH 具脫水性及催化 β -PbO(yellow) \rightarrow α -PbO(red) 的現象。綠色物以加熱及加入不同濃度 NaOH_(aq) 分析後，排除完全是 PbCO_{3(s)} 或 Pb₃(OH)₂(CO₃)_{2(s)} 或 Pb(OH)_{2(s)} 等任何一種純物質的化學式。最有利觀察顏色變化的條件，是 Pb(CH₃COO)_{2(s)} 在非水溶劑 (CH₃OH) 及固體的 NaOH_(s) 下，顏色由白 \rightarrow 綠 \rightarrow 黃 \rightarrow 紅，層次分明的變化。

二. 單一變因對氫氧化鉛脫水-聚合的探討。

攪拌時間長短、OH⁻ 濃度高低、溫度高低、體積比 (H₂O 及 C₂H₅OH)，均為 Pb(OH)₂ 影響的變因。其影響大小順序為：OH⁻ 濃度高低 > 溫度高低 > 攪拌時間長短 > H₂O 及 C₂H₅OH 體積比。

三. 多變因對氫氧化鉛脫水-聚合的探討。

不同 OH⁻、Pb²⁺ 濃度、不同體積比 (H₂O 及 C₂H₅OH)、不同溫度及不同攪拌速度，決定不同聚合度，就決定聚合反應產物，顏色為白！綠！黃！紅！灰！及有亮的結晶等。這些不同反應產物實驗證明是由 OH⁻ 對 Pb(OH)₂ 脫水、聚態而成，再由 OH 催化 β -PbO \rightarrow α -PbO。

四. 實驗推算綠色、灰色產物 (xPbO·y H₂O) 中，x : y 比範圍及比。

綠色、灰色產物中 x : y 皆大於 3:1，且綠色物 x:y \doteq 9:1，x:y 灰色物 \doteq 16:1。

柒、參考資料：

一. 何海軍 (2009-12-05):

<http://hhjyang.blog.163.com/blog/static/1343539502009111011204233/>。

二. 曾劍波《吉林大學》2007年。

<http://cdmd.cnki.com.cn/Article/CDMD-10183-2007094072.htm>。

三. 曾國輝 (民 80) 化學—上冊 藝軒出版社。

四. 第 45 屆中小學科學展覽會優勝作品。新發現!!!



- 五. 謝騏軒 (民 93) 鉛奈米粉粒的氧化機制與結構探討。國立中央大學 物理研究所 碩士論文。
- 六. D.L. Perry and T.J. Wilkinson 2007 年
<http://www.springerlink.com/content/c454365074331124/>。
- 七. *G Гребенюк А.Г.*, (2004) ТЕОРЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ АДСОРБЦІЇ ВОДИ НА СТАБІЛЬНІСТЬ ПОЛІМОРФНИХ ФОРММОНОКСИДУ СВИНЦЮ。
http://www.nbu.gov.ua/portal/Soc_Gum/Magisterium/Pryrod/2004_16/17_grebenyuk_ag.pdf。
- 八. SAA Sajadi (2007) 著作 <http://www.scientiairanica.com/PDF/Articles/00000246/SAJADI.PDF> Scientia Iranica, Vol. 14, No. 2, pp 169 (173c Sharif University of Technology, April 2007)。
- 九. united states patent office (1966) 3,230,043。Patent Jan. 18, 1966。
<http://www.sciencemadness.org/talk/files.php?pid=98468&aid=3316>。

【評語】 040211

本件作品發現 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的脫水現象，很有創意地設備管柱從上湧入鹼性溶液而使管柱中的 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 產生不同的脫水程度而有不同的顏色。如果能探討各階段中 Pb 改變量並更合理地說明各反應的進行過程本件就能更完整。