

溶質分配率暨氫鍵會合作用之探討

高中組化學第三名

高雄市高雄中學

作者：柯正浩、張志成等四名

指導老師：柳信榮

一、研究動機

去年暑假輔導課時，老師講解聯考試題時，指出 67 年度聯考考過有關萃取溶質分配率平衡常數應用與 69 年度聯考考過氫鍵會合作用的觀念，但在高中化學實驗課程中未曾作過此類實驗，爲了對這些問題有更深入了解，於是，我們嘗試以學過有關化學理論與實驗方法爲基礎，再配合有關資料與較深入實驗方法，利用課餘時間，經過一學期的努力，終如願以償，今將內容及結論詳述如下，誠摯的希望閣下的批評、指教。

二、研究目的

- (一)將高中課程所介紹的氫鍵鍵結理論，拉午爾特定律，溶解後、平衡常數、作綜合性的應用。
- (二)學習萃取，分子量之測定——沸點上昇法與冰點下降法等實驗方法。
- (三)瞭解氫鍵會合作用與分子結構之關係。
- (四)探討溶劑本性對氫鍵會合作用的影響。
- (五)證明有機羧酸在苯、乙醚、四氧化碳等溶劑中有形成二聚合體 (dimer) 的現象。

三、研究過程方法

(一)第一部分：溶質於相互不溶解二溶媒間之分配率。

- 1.原理：於恒溫、恒壓下，任一溶質在互不相溶或僅微溶二液層內濃度之比，不關溶質之量恒爲一常數，此關係即是溶辭

分配法則 (Partition or distribution law) 當溶質之分子由第一溶劑向第二溶劑運動之速度恰等於第二溶劑向第一溶劑運動之速度時，則成力學平衡，若為理想溶液、二液相內溶質分子分數之比為常數， $\frac{N_1}{N_2} = \text{常數}$ ，又溶液稀薄時，溶質分子分數之比幾乎等於其濃度之比，所以 $\frac{C_1}{C_2} = K$ (1)

C_1 、 C_2 為溶質在二溶媒中之溶解度 (mole/e) K 為常數，稱為分配係數或分配比 (Distribution ratio)。但(1)式只限於溶質在兩溶劑中有同一分子量，即無會合或解離之現象發生時始成立，如於一方溶劑中起分子會合或解離時，則有如下關係。

設於第二溶劑中、溶質 n 個分子會合形成一巨大分子，則此液層內 $(C_2)_n \rightleftharpoons nC_2$

$$K_2 = \frac{[C_2]^n}{[(C_2)_n]} \therefore [C_2] = \sqrt[n]{K_2 [(C_2)_n]} \dots(1)$$

$$\text{又因 } \frac{C_1}{C_2} = K \text{ 故 } \frac{C_1}{\sqrt[n]{K_2 [(C_2)_n]}} = K \therefore K^1 = \frac{C_1}{\sqrt[n]{[(C_2)_n]}}$$

$$\text{或 } K^{11} = \frac{C_1^n}{[(C_2)_n]} \dots\dots\dots(2)$$

假如會合不完全時，設第二溶劑中，溶質之總溶度為 C_2 且會合分子多少解離一部分為單一分子，其解離度為 α ，則

$$(C_2)_n = C_2 (1-\alpha) \therefore K^1 = \frac{C_1}{\sqrt[n]{C_2(1-\alpha)}} \dots\dots\dots(3)$$

因此若能成立 $\frac{\sqrt[n]{C_1}}{C_2} = K$ 之關係即表示第一溶劑之內溶質

起 n 分子之會合。若在第二溶劑內溶質 n 分子會合時應成立

$$\frac{C_1}{\sqrt[n]{C_2}} = K \text{ 之關係}$$

2. 裝置及藥品：

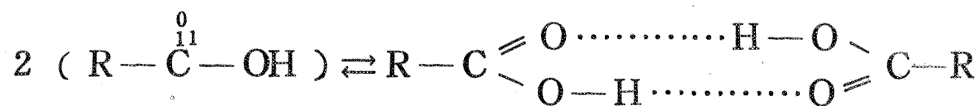
50 ml 滴定管，125 ml 分液漏斗；250 ml 錐形瓶；0.1M NaOH；1.0 M NaOH，酚酞指示劑。各種有機酸……琥珀酸，順丁烯二酸，反丁烯二酸，檸檬酸，柳酸，對一羧基苯甲酸，酒石酸，鄰苯二甲酸，間位苯二甲酸，1-羥基-2-萘酸，磷-胺基苯甲酸。

3. 操作方法：

- (1) 用 25 ml 之吸量管各取 25 ml 之 1.0 M，0.5M, 0.25 M 醋酸，分別注入附有標記之三個 250 ml 錐形瓶內，然後各錐形瓶內注入 50 ml 之四氧化碳。
- (2) 立即塞緊各錐形瓶，並振盪 40 分鐘，將各錐形瓶靜置兩小時，等液體分為極明顯透明二層而達平衡。
- (3) 將 1 號錐形瓶放入分液漏斗內，並分出上與下層液各移入錐形瓶，以酚酞為指示劑，用 NaOH(aq) 滴定之。
- (4) 用上述同樣方法滴定 2 號，3 號分錐形瓶內上下液之醋酸
- (5) 以乙醚或苯代替四氧化碳，重覆上面測定。
- (6) 又用相同方法，用各種有機酸代替 C₂H₃COOH 重覆上述之測定。

4. 討論：

- (1) 有機羧酸在有機溶劑中，如乙醚、苯、四氧化碳，有會合作用。
- (2) 在適當的條件，羧酸可以因分子間形成氫鍵而形成二聚合體。



- (3) 順、反丁烯二酸，兩種幾何異構物，因結構差異使會合的分子數不同，反式易形成分子間氫鍵，順式易形成分子內氫鍵。
- (4) 鄰苯二甲酸與間苯二甲酸兩種結構異構物，間位易形成分子間氫鍵故會合分子數較鄰位多，鄰位易形成分子內氫鍵
- (5) 酒石酸結構中，雖含有二個羧基，但羧基與羥基連在同一

碳原子，有形成分子內氫鍵可能，故會合分子數目較少。

(6)檸檬酸是三元酸含有三個羧基故會合分子數較少。

(7)連續多次萃取效果較佳，可以用下式解釋：

設於 V ml 之水中含有 W_0 克之溶質，用 U ml 之有機溶劑抽取後，殘液水中尚存 W_1 克之溶質，則水中之溶質濃度為 W_1/v ，有機溶劑中之濃度為 $(W_0 - W_1)/v$ ，又設分配係數為 K

$$\text{則： } K = \frac{W_1/v}{(W_0 - W_1)/v} \therefore W_1 = W_0 \cdot \frac{KV}{KV+V}$$

若殘水液再用 v ml 之同一溶劑抽取，設水中之殘留量變為 W_2 。

$$\text{則： } K = \frac{W_2/v}{(W_1 - W_2)/v} \therefore W_2 = W_1 \cdot \frac{KV}{KV+V} = W_0 \left(\frac{KV}{KV+V} \right)^2$$

如同上每次皆以 v ml 溶劑抽取 n 次，設水中之溶質殘量為 W_n

$$\text{則 } W_n = W_0 \left(\frac{KV}{KV+v} \right)^n$$

所以若一次用 v ml 溶劑抽取時，及將 v ml 分成 n 次抽取時，其水中所殘留之溶質各為 W 及 W'

$$\text{則 } W = W_0 \left(\frac{KV}{KV+V} \right)$$

$$W' = W_0 \left(\frac{KV}{KV+v/n} \right)^n = W_0 \left(\frac{NKV}{NKV+V} \right) \text{ 或}$$

$$W' = \frac{W_0}{\left(\frac{NKV+V}{NKV} \right)^n} = \frac{W_0}{\left(1 + \frac{v}{NKV} \right)^n} =$$

$$\frac{W_0}{1 + \frac{v}{NKV} + \frac{n(n-1)}{2} \left(\frac{v}{NKV} \right)^2 + \frac{n(n-2)(n-3)}{6} \left(\frac{v}{NKV} \right)^3 + \dots}$$

$$\cdots + {}_n C_r \left(\frac{v}{NKV} \right)^r + \cdots + \left(\frac{v}{NKV} \right)^n$$

由上式得知， n 愈大則 W' 愈小。即將一定溶積之溶媒分成幾次抽取時之效果較佳。

(二) 第二部分：會合作用與沸點上昇法—測定分子量。

1 原理：

(1) 蒸氣壓力下降與溶質之重量莫耳濃度成正比，即與分子數成正比例。因會合作用引起分子數減少時，則由沸點上昇或冰點下降拉午爾特定律計算所得之分子量，往往不能與實際值一致，較實際值為大將含有一 COOH 基之有機化合物溶于介電常數較小的苯，因起會合故所得之分子量較實際大。

(2) 設實際分子量為 M ，由實驗所得之分子量為 Me ，若由 x 個分子會合成一個巨大分子，且其會合度為 α 則 n mole 之溶質中未會合分子之數為 $n(1-\alpha)$ mole，會合分子之數為

$$\frac{n\alpha}{x} \text{ mole} \quad \therefore \frac{Me}{M} = \frac{n}{N(1-\alpha) + \frac{n\alpha}{x}} = \frac{1}{1-\alpha + \frac{\alpha}{x}}$$

$$\therefore \alpha = \frac{Me - M}{Me \left(1 - \frac{1}{x} \right)}$$

2 裝置及藥品：Cottrell 沸點上昇測定器如照片(一)所示，恒溫槽，Beckmann 溫度計。使其藥品：乙醚。

3 操作法：

(1) 選用刻度向上增加之 Beckmann 溫度計，並調整 Beckmann 溫度計，使其水銀於所用溶劑之沸點下，有適當的刻度。

(2) 正確量之乙醚裝入內管。投入數枝之毛細管。

(3)將 Cottrell 裝置裝妥後，調節恒溫槽之溫度保持在 45 °C，使乙醚保持均勻而強烈之沸騰。每隔 30 秒讀一次溫度（記取讀數時，將溫度計輕敲數下）。並記錄大氣壓力。

(4)用精密分析天平稱取各項溶質，並配成各種重量莫耳濃度的乙醚溶液，同樣測定此溶液之沸點，並記錄大氣壓力。

(三)討論：

1 由分子量測定值均大於化學式式量，得知此等有機酸在乙醚中必有會合作用。

2. χ 值的決定方法

(1)由第一部份的滴定數據：

設 χ 個分子會合成一巨大分子，則 $\frac{Cw^\chi}{C} = K$ ，兩邊取對

數得 $\ln \frac{Cw^\chi}{C} = \ln k \Rightarrow \chi \ln cw - \ln C = K' \Rightarrow \ln C = \chi$

$\ln c = \chi \ln cw - K'$ ，以 $\ln c$ 對 $\ln cw$ 作圖，求其斜率 χ ，所得之 χ 值即其會合之分子數。

(2)若 χ_a 個分子會合成一巨大分子，則會合率

$$\alpha_1 = \frac{Me - M}{Me \left(1 - \frac{1}{\chi_1} \right)}$$

若 $\chi_a + 1$ 個分子會合成一巨大分子，則會合率

$$\alpha_2 = \frac{Me - M}{Me \left(1 - \frac{1}{\chi_2} \right)}$$

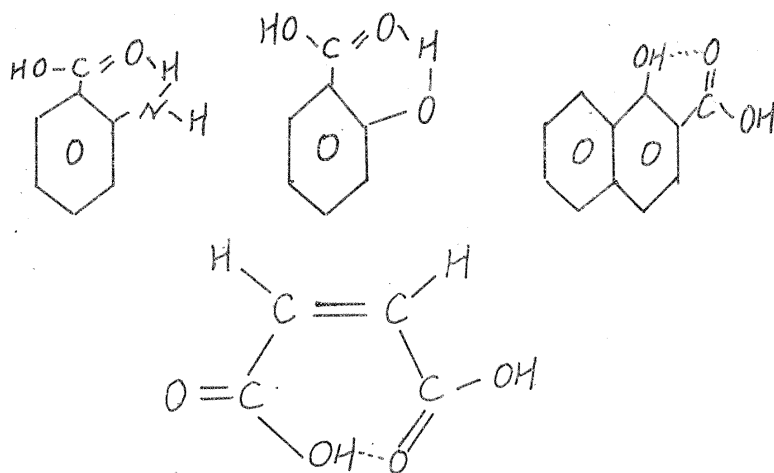
若 χ_b 個分子會合成一巨大分子，則會合率

$$\alpha_b = \frac{Me - M}{Me \left(1 - \frac{1}{\chi_b} \right)}$$

則其平均會合數為 $\frac{\chi_a \alpha_a + \chi_a + 1 \alpha_{a+1} + \dots + \chi_b \alpha_b}{\alpha_a + \alpha_{a+1} + \dots + \alpha_b}$

$$\begin{aligned}
 \text{即 } \frac{\sum_{k=a}^b \chi_k \alpha_k}{\sum_{k=a}^b \alpha_k} &= \frac{\sum_{k=a}^b \chi_k \cdot \frac{\text{Me} - \text{M}}{\text{Me} \left(1 - \frac{1}{\chi_k}\right)}}{\sum_{k=a}^b \frac{\text{Me} - \text{M}}{\text{Me} \left(1 - \frac{1}{\chi_k}\right)}} \\
 &= \frac{\left(\frac{\text{Me} - \text{M}}{\text{Me}}\right) \cdot \sum_{k=a}^b \frac{\chi_k^2}{\chi_{k-1}}}{\left(\frac{\text{Me} - \text{M}}{\text{Me}}\right) \cdot \sum_{k=a}^b \frac{\chi_k}{\chi_{k-1}}} = \frac{\sum_{k=a}^b \frac{\chi_k^2}{\chi_{k-1}}}{\sum_{k=a}^b \frac{\chi_k}{\chi_{k-1}}} \\
 &\doteq \frac{\int_a^b \frac{\chi_k^2}{\chi_{k-1}} \cdot d\chi}{\int_a^b \frac{\chi_k}{\chi_{k-1}} \cdot d\chi} \doteq \left[\frac{\text{Me}}{\text{M}} \right] + 1
 \end{aligned}$$

3. 琥珀酸，順反丁烯二酸均四碳二元酸，順式丁烯二酸會合成二聚體，且會合率較少因形成分子內氫鍵，而琥珀酸與順丁烯二酸會合分子數較大，且會合率較高，因二者均形成分子間氫鍵。
4. 在芳香族有機酸，在隣位有羥基或胺基存在時，因能與羧基形成分子內氫鍵，故減少會合率與會合的分子數，此種現象可以由柳酸，隣位胺基苯甲酸，1-羥基-2-萘酸



5. 間位異構物會合率與會合分子數均較隣位大，如間位苯二甲酸與隣位苯二甲酸。

(五)第三部分：會合作用 (Association) 與凝固點下降法—測定分子量

1. 裝置及藥品：Beckmann 裝置如圖所示

藥品： C_6H_6 CH_3COOH C_6H_5COOH CCl_3COOH

2. 操作方法：

(1)各取 50 ml H_2O 與 C_6H_6 置入 250 ml 錐形瓶，然後加入適量溶質，並振盪 40 分鐘，置入冰水中兩小時，等液體分為極明顯透明兩層而達平衡。

(2)用分液漏斗將水層與有機層分開，以酚酞為指示劑，用 $NaOH$ 滴定水層。

(3)取部分有機層以酚酞為指示劑，用 $NaOH$ 滴定。另一部分有機層留作凝固點下降測定。

(4)量取適量之苯放入清潔之 A 管，其量以當插入 Beckmann 溫度計時，液面達到水銀球上的 1 cm 為宜，通常為 $45^\circ C$

(5)將已調節妥且乾淨之 Beckmann 溫度計與攪拌器插入 A 管中。

(6)於寒劑槽 C 內放入寒劑，使槽內溫度保持在溶劑之熔點下 5 度，如苯為溶劑時，用冰則可。

(7)將 A 管直接浸入寒劑中，攪拌並觀察管中之溫度變化。待 A 管中之苯有凝結模樣，則取出拭乾，插入空氣外套 B 中，然後整套再放入寒劑中，繼續不斷攪拌，並注意溫度變化。攪拌應很均勻。

(8)每隔 30 秒記一次 Beckmann 溫度計之示度。

(9)用相同操作法，測定有機層溶液。

3. 以下實驗數據從略

4. 結論：

(1)由萃取實驗數據知 C_6H_5COOH ， CCl_3COOH 及 CH_3COOH 在 C_6H_6 及 H_2O 溶劑中的分配常數 K_1 、 K_2 、 K_3 ($K_1 =$

0.00162 M、 $K_2 = 13.8018 M$ ， $K_3 = 32.7438 M$) 及會合數為 α 。

(2) 由冰點下降實驗數據得 $\Delta T \cdot d$ ，求得 Me 再利用萃取數據知會合數 $\chi = z$ ，並應用會合率

$$a = \frac{Me - M}{Me \left(1 - \frac{1}{\chi} \right)} \quad \text{求得會合率}$$

(3) C_6H_5COOH ， CH_3COOH ， CCl_3COOH 在 C_6H_6 中濃度愈大，所發生的會合率愈大。

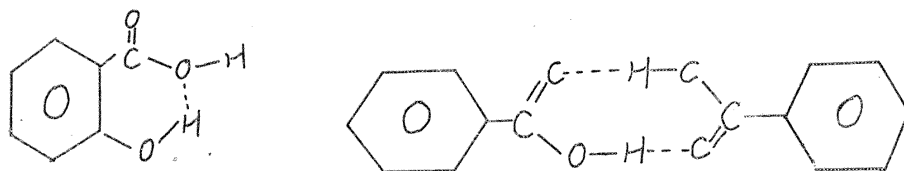
(4) C_6H_6 為非極性溶劑，因此 C_6H_5COOH ， CCl_3COOH ， CH_3COOH 在 C_6H_6 中可藉羧基 ($COOH$) 中氫鍵作用發生會合，故所測得 me 較小，而 Me 較大。但 CH_3COOH 為強極性溶劑，當 C_6H_5COOH ， CCl_3COOH 在 CH_3COOH 中時， CH_3COOH 藉氫鍵將 C_6H_5COOH ， CCl_3COOH 包圍，使 C_6H_5COOH ， CCl_3COOH 發生同類分子間會合程度變小，故所測得 me 略小於 m ，而 Me 略大於 M 。

(5) C_6H_5COOH ， CCl_3COOH 在 CH_3COOH 發生會合程度很小，故溶質濃度增加，會合率僅微量增加。

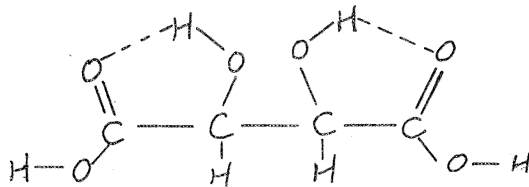
四、總結論

(一) 由溶質分配率與分子量測定數據證明有機酸在非極性溶劑中，大部分以二個分子發生會合，形成二聚合體 (dimer)。

(二) 由沸點上升，分子量測定數據得知：有機酸形成分子內氫鍵者 (如圖一之柳酸)，因構成穩定的六角環結構，所以會合率較低。而形成分子間氫鍵者如 (圖二之苯甲酸) 亦因構成穩定的六角環結構，使得其會合率較高。



(三)由沸點上升分子量測定數據知，因分子內氫鍵形成五角環結構，其穩定性較差。所以會合率較高，如酒石酸



(四)由凝固點下降，分子量測定數據知當溶質與溶劑之間有氫鍵形成時，則溶質會合率大量減少。如 C_6H_5COOH 與 CCl_3COOH 在 CH_3COOH 會合的情形。

(五)由本實驗的結果可知，氫鍵的會合作用，與有機酸的結構關係密切，兩個羧基羧基胺基，或羧基羥基可以形成氫鍵，而且在芳香羧基鄰位取代物較間位對位不易形成會合作用。

五、參考資料

(一)高中化學課本，東華書局印行。

(二)物理化學實驗學（曹簡禹及黃定加先生編著）正中書局印行。

(三)Morrison Organic Chemistry

(四)中山科學大辭典。

(五)定量分析（陳壽南先生編著）三民書局印行。

評語：實驗內容詳細而精密。

報告完整，資料充分。