

鹵烷及其水解反應動力機構之研究

高中組化學科第一名

高雄中學

作 者：張義昇、鄭暉騰
王俊明、鄭文吉
指導教師：楊宋國

一、研究動機

在新教材化學課本第六章中，專章討論化學動力學。課本所述，多為純理論，我們想在實驗室中，利用實驗以了解反應速率，探討速率常數的變因。因課本所述，幾乎為無機反應，我們對動力學的認識，是否適於有機反應？

高中化學東華本第十七章與新教材第十三章有機化學，提到鹵烷水解可為一次或二次反應。我們希望利用鹵烷水解這一有機反應，設計實驗，以求徹底了解鹵烷水解反應，並期使對化學動力學有一完整的觀念。

二、研究目的

1. 製備鹵烷，研究性質，比較鹵烷結構與反應化性的關係。
2. 探討不同級數的鹵烷在水解時反應的快慢。
3. 藉不同濃度的反應實驗，研究第三氯丁烷的水解反應級數。
4. 利用各種儀器與方法，探討速率常數的變因，及控制鹵烷水解速率的方法。
5. 求出鹵烷水解反應的活化能。
6. 根據反應機構，以實驗方法測定其副反應的比例。
7. 從各實驗中，學習。
 - (1) 標定的技巧。
 - (2) 各儀器的原理及使用方法。
 - (3) 自製導電計的設計與製作。

8. 以電腦處理實驗數據並繪圖，對結果的分析，能面面俱到，使純粹科學與應用科學相結合。
9. 統整出化學動力學的完整概念。

三、實驗設備

	儀器名稱	英文名稱	編號	製造商
1.	精密導電計	conductivity meter	CM - 25 E	TOA
2.	pH / mV計	pH/mV meter	MODEL 605	JENCO
3.	pH計	pH meter	HM - 7 B	TOA
4.	電子天平	Analytical Balance	D - 7470	August Sauter

四、研究過程

第一部分 鹵烷的定性觀察（參考研究總結論）

(一) 鹵烷的製備

1. 正溴丁烷

2. 第三氯丁烷

(二) 鹤烷的性質

1. 鹤烷與硝酸銀乙醇溶液的反應。

2. 鹤烷與碘化鉀丙酮溶液的反應。

(三) 鹤烷的水解

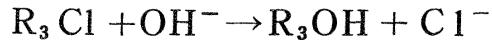
第二部分 鹤烷水解反應的定量探討

(一) 以指示劑探討鶴烷水解反應機構及活化能的測定。

1. 鹤烷在鹼性溶液的水解反應機構。

(1) 目的：證實 R_3Cl 水解為一次反應。

(2) 原理：參閱文獻，得知主反應為 SN_1 反應機構。



$$\text{推導後，得 } \ln \frac{A_0}{A_0 - x} = kt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{1}{1 - \% Re \times n} = kt$$

$\left\{ \begin{array}{l} A_0 \text{ 為 } R_3Cl \text{ 初濃度} \\ x \text{ 為 } R_3Cl \text{ 消耗濃度} \end{array} \right.$

R_3Cl 水解生成 HCl ，以 $NaOH$ 中和，採溴瑞香草藍指示劑（黃 6.0 ~ 7.6 藍）。

(3)試藥：參見附表

(4)步驟：

- ① 3 mL 0.4 M R_3Cl 乙醇溶液，滴 2 滴指示劑，待用。
- ② 另一燒杯中加入 0.3 mL 0.4 M $NaOH_{(aq)}$ ，6.7 mL水；迅速倒入 R_3Cl 混合液，搖動，紀錄指示劑變色時間。
- ③ 改用不同濃度藥品反應，仿上步驟進行。

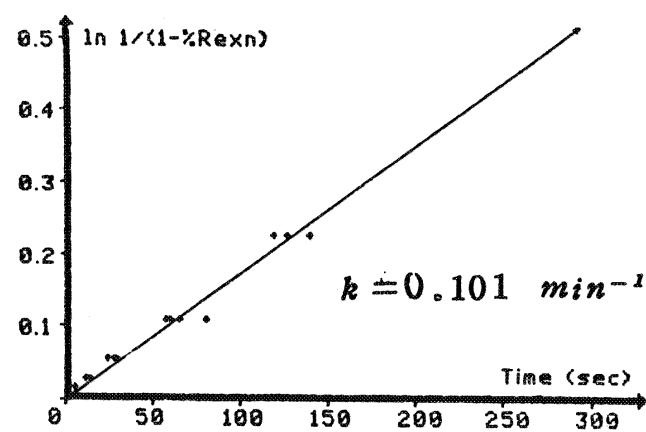
(5)結果：

THE SOLVENT IS ACETONE

	[R_3Cl]	[$NaOH$]	R_3Cl mmol	$NaOH$ mmol	%Rexn	$\ln \frac{1}{1 - \%Rexn}$	time	tav
	3	3	3					
1!	0.4	0.4	1.2	0.12	0.1	0.1053	90, 77	84!
2!	0.2	0.4	0.6	0.12	0.2	0.2231	133, 150	142!
3!	0.1	0.4	0.3	0.12	0.4	0.5108	301, 289	295!
4!	0.05	0.4	0.15	0.12	0.8	1.6094	630, 658	644!
5!	0.4	0.2	1.2	0.06	0.05	0.0512	29, 35	32!
6!	0.2	0.2	0.6	0.06	0.1	0.1053	71, 65	68!
7!	0.1	0.2	0.3	0.06	0.2	0.2231	124, 136	130!
8!	0.05	0.2	0.15	0.06	0.4	0.5108	305, 332	319!
9!	0.4	0.1	1.2	0.03	0.025	0.0253	17, 16	17!
10!	0.2	0.1	0.6	0.03	0.05	0.0512	29, 32	31!
11!	0.1	0.1	0.3	0.03	0.1	0.1053	65, 60	63!
12!	0.05	0.1	0.15	0.03	0.2	0.2231	129, 115	122!
13!	0.4	0.05	1.2	0.015	0.0125	0.0125	7, 8	8!
14!	0.2	0.05	0.6	0.015	0.025	0.0253	17, 13	15!
15!	0.1	0.05	0.3	0.015	0.05	0.0512	30, 31	31!
16!	0.05	0.05	0.15	0.015	0.1	0.1053	62, 58	60!
17!	0.05	0.025	0.15	0.0075	0.05	0.0512	26, 27	27!

(6)討論：

- ① 實驗曾以多種指示劑測試，因 R_3Cl 水解難達 $pH = 2$ ，部分指示劑不適用（瑞香草藍 1.2 ~ 2.8），有些變色



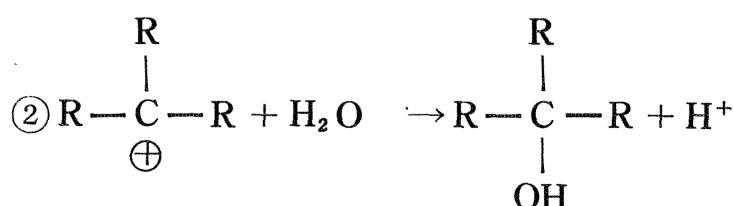
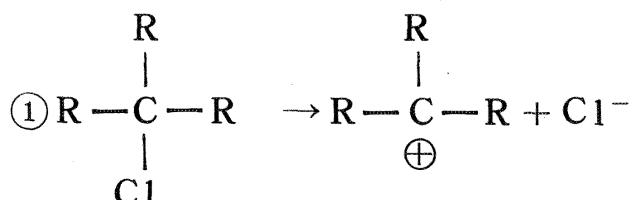
難確定（酚酞，難斷定何時確為無色；溴瑞香草藍在中性瞬間變色，極為適當。

- ②比較數據 1, 2, 3, 4, $[NaOH]$ 一定，變色時間約與 $[R_3Cl]$ 成反比，即 $R \propto [R_3Cl]$ 。
- ③比較數據 1, 6, 11, 16, $\% R_{exn} = 10\%$ ，變色時間相同。
- ④比較數據 1, 5, 9, 13, $[R_3Cl]$ 相同，若為二次反應，即 $R = k[R_3Cl][OH^-]$ ， $[OH^-]$ 加倍，則反應快，時間短；事實上時間長，可見 R_3Cl 水解速率與 $[NaOH]$ 不成正比。

- ⑤ $\ln \frac{1}{1 - \% R_{exn}}$ 對 t 作圖，為一過原點的直線，附圖與原理符合，證實 $Rate = k[R_3Cl]$ 。

2. 鹵烷水解反應活化能的測定

第三氯丁烷水解 SN_1 反應，分兩步驟進行：



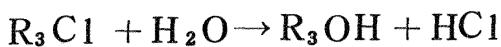
由阿瑞尼士方程式 $k = A \cdot e^{-Ea/RT}$ ，導出

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

求出不同溫度的 k 值，代入方程式，即可求出 Ea 。

3. 不同比例濃度溶劑的比較

- (一) 第三氯丁烷水解速率常數的測定：滴定法。
- (二) 測定 k 值與反應物濃度的關係：精密導電計。



反應生成 H^+ 與 Cl^- 離子，可用離子的導電度測量反應情形。

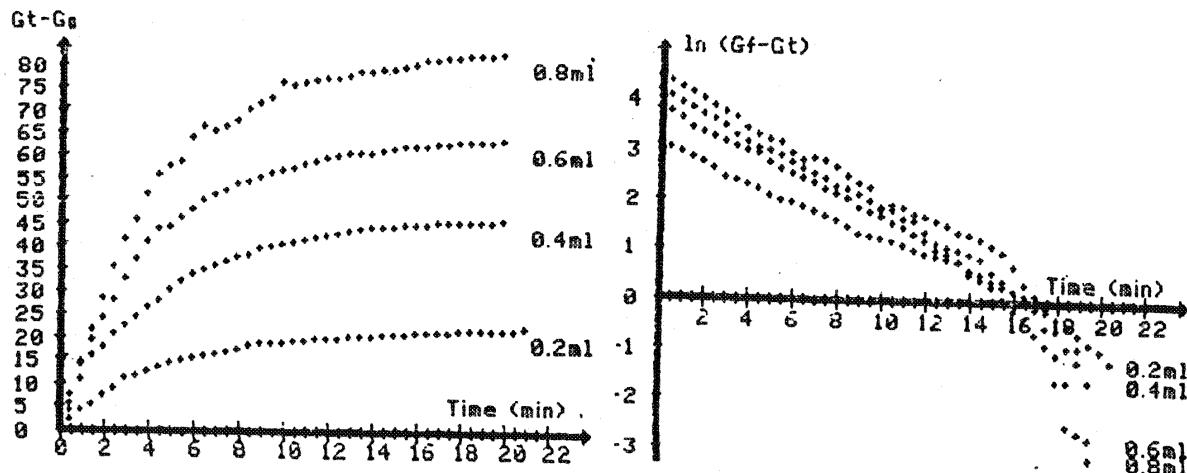
$$\text{Rate} = \frac{d(G_t - G_o)}{dt} = k(G_f - G_t)$$

$$\ln(G_f - G_o) - \ln(G_f - G_t) = kt$$

1. 步驟：

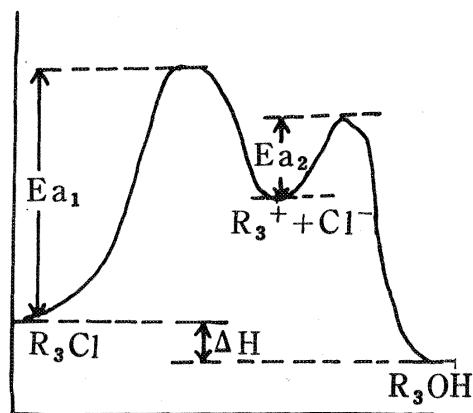
- (1) 將 0.2 mL R_3Cl 己酮溶液 ($R_3Cl 0.1\text{mL} + 10\text{mL}$ 己酮) 注入 25 mL 40 vol % 己酮水溶液，記時並攪拌，每 30 秒 紀錄一次其 G 值。
- (2) 改 0.2 mL 為 0.4 mL, 0.6 mL, 0.8 mL，依上面步驟實 驗。

2. 結果：



3. 討論：

- (1) 濃度愈大者，($G_f - G_o$)值愈大，且大致成正比，可見反 應速率與濃度有關。
- (2) $\ln(G_f - G_t)$ 對 t 作圖，四條直線約略平行， k 值大致相 等，由此可得一結論：速率常數與濃度無關。
- (3) 反應速率與反應物本性、濃度、溫度、催化劑、溶劑極性有



關；在 $R = k[R_3Cl]$ 中， $[R_3Cl]$ 即濃度變因，故速率常數與本性、溫度、催化劑、溶劑極性有關。

(四) 測電位差與反應速率的關係：pH/mV計

(五) 交錯差數據分析中($t' - t$)值的求法。

$$\ln(G_f - G_o) - \ln(G_f - G_t) = k_t$$

可得 $\{ (G_f - G_o) \cdot e^{-kt} = G_f - G_t \quad G_t \text{ 為 } t \text{ 時刻的導電度}$

$(G_f - G_o) \cdot e^{-kt'} = G_f - G_{t'} \quad G_{t'} \text{ 為 } t' \text{ 時刻的導電度}$

$$\text{相減 } G_{t'} - G_t = (G_f - G_o)(e^{-kt} - e^{-kt'})$$

$$= (G_f - G_o) \cdot e^{-kt}(1 - e^{-k(t'-t)})$$

$$\Rightarrow \ln(G_{t'} - G_t) = \ln[(G_f - G_o)(1 - e^{-k(t'-t)})] - k_t$$

本實驗即對此推導做一深入的研究與分析，理論與實驗並重。

(六) 溫度效應——求活化能

(七) 以自製導電計研究第三氯丁烷水解反應

在實驗三、四，分別使用精密導電計測G值與pH/mV計測mV

值，鑑於精密儀器售價高，不具普遍性。我們依 $R = \rho \frac{L}{A}$ ，自行

設計並製作一石墨電阻導電計，根據 $V = IR$ ，V固定，R愈小，則I愈大，亦即溶液中離子數愈多。於是，根據上述理論，進行下列實驗：

1. 步驟：同實驗三，但改丙酮為乙醇，使用自製導電計。

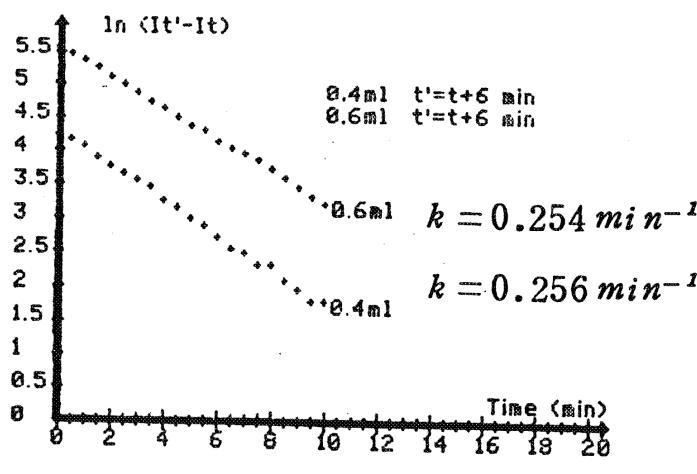
2. 結果：

3. 討論：

(1) 自製導電計因

靈敏度較差，測定值反而比較穩定。為增加其靈敏度，注入0.6mL時，把電壓由

4V調整為6V，以獲得較大的電流值。



(2)由式 $\ln(I_{t'} - I_t) = \ln[(I_f - I_0)(1 - e^{-k(t'-t)})]$
 $- kt$, 加入 0.6mL R₃C1, 生成離子多, I_f 大, y 截距大, 直線在上方。

(3)根據理論所設計的自製導電計，在此獲得了肯定。自製導電計具有普遍性，而其結果並不遜於精密儀器。由此可知，一個有價值的實驗，並不須要依賴昂貴的儀器，而是取決於清楚的原理與靈活的運用。

(八)溶劑效應

溶劑種類與混合比例不同，影響水對於 R₃C1 的溶離能力 (solvation)，而此步驟，即反應速率決定步驟，故藉此實驗做一探討。

第三部分 求三級鹵烷水解副反應 (E₁) 的產率 (參考研究總結論)

第四部分 電腦模擬實驗

(一)電腦處理資料：表 1 ~ 表 47、圖 1 ~ 圖 70

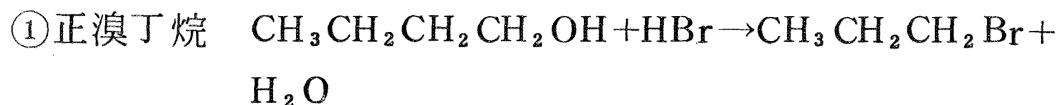
(二)電腦模擬實驗：採電腦彩色動畫，表達出實驗步驟與進行。

(三)所採電腦程式：分“甲乙丙丁戊己庚辛壬癸子”等 11 個程式。

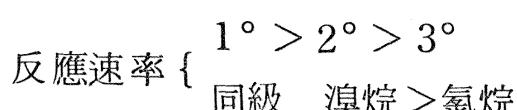
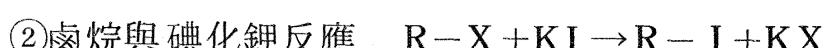
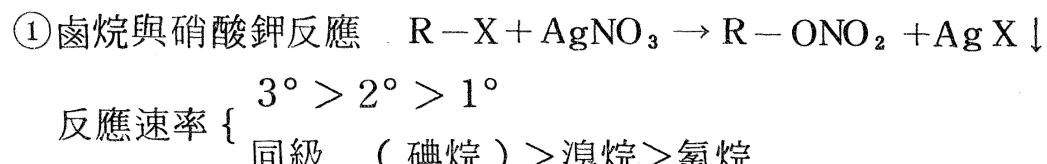
五、研究總結論

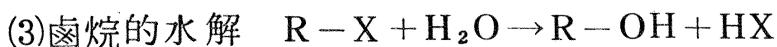
1. 鹵烷的定性研究

(1) 鹵烷的製備



(2) 鹤烷的性質





$$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$$

反應速率 { 同級 (碘烷) > 溴烷 > 氯烷

2. 鹤烷水解為“擬一次反應” (pseudo first reaction) , $R = k' [R_3Cl] [H_2O]^n$, 因反應中 $[H_2O]$ 變量小，故 $R \propto [R_3Cl]$ 。

3. 本報告書一系列的實驗中，求 k 值的方法計有：

(1) 滴定法

(2) 精密導電計——測 G 值 $\ln(G_f - G_o) - \ln(G_f - G_t) = k_t$

(3) pH / mV 計——測 mV 值 $\ln(V_f - V_o) - \ln(V_f - V_t) = k_t$

(4) 自製導電計——測 I 值 $\ln(I_f - I_o) - \ln(I_f - I_t) = k_t$

雖有四種求 k 法，但不論所用儀器或方法為何，只要反應的條件（溫度、本性、溶劑極性）相同，則所得 k 值亦相同。

4. 濃度與反應速率有關，但與速率常數無關； k 的變因有種類，溫度、催化劑、溶劑極性； R 的變因則再加上濃度。

5. 綜合各實驗，可知極性愈大者，活化能降低，反應速率愈快；溫度愈高者，活化能不變，但高能分子多，反應愈快。

6. (1) 同種類、不同比例混合的溶劑，不論乙醇、丙酮、或 dioxane ，速率常數： $20\% > 30\% > 40\% > 50\%$ 。

(2) 相同比例混合、不同種類的溶劑，速率常數：

乙醇水溶液 > 丙酮水溶液 > dioxane 水溶液。

7. 交錯差數據分析法是本實驗過程中兼顧避免末值不穩定、與縮短反應時間所採行，提供一簡單而準確的折衷辦法，其優點有：

(1) 縮短實驗時間。

(2) 避免副反應的過度影響。

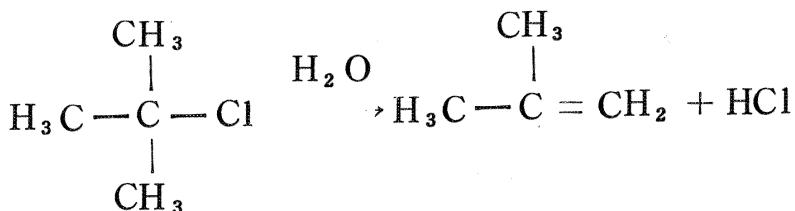
(3) 採用交錯求法，避免較大的絕對誤差。

8. 鹤烷水解的主、副反應

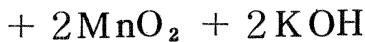
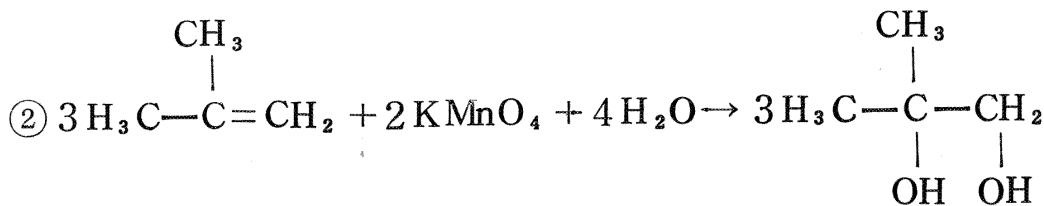
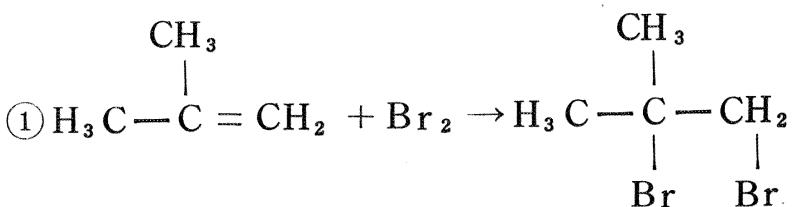
(1) 主反應 (SN_1)



(2) 副反應 (E_1)



而副產物，可由下列兩反應做收集計畫，求得副反應比例約 16.34%。



9.長久以來，高中化學對反應速率均以 CaCO_3 與 H^+ 的反應，或碘的秒錶反應作定性探討。本實驗則對有機反應作一系列反應動力學的研究，其中每一實驗，多可於半小時內完成，而其結果分析亦極精確，使用儀器也十分簡單或可用價廉的代用品（或自製品）。就定量分析而言，本實驗可供新化學第六章反應速率及第十三、十四章有機化學之參考實驗。

10.本報告書整個研究過程，均以電腦作為輔助工具，來處理龐大資料——列表、作圖、計算、分析、電腦動畫模擬實驗；以電腦來處理實驗資料，得莫大之裨益。

六、參考資料

- 1.高中新教材化學第二冊第六章、第四冊第十三章。
- 2.高中化學東華本上、下冊 東華書局 第九章、第十七章。
- 3.王澄霞、魏明通 有機化學實驗 三民書局 P. 44～P. 49。
- 4.尹稷 大專有機實驗化學 中國書局 P. 113～P. 117。

5. 吳振成、黃志遠、陳義雄、葉茂榮 普通化學實驗 興業書局
6. 楊寶旺、田憲儒 有機化學第一冊 東華書局 第六章
7. Edward L. King (譯者：余文卿、吳榮林) 化學反應如何發生
復漢出版社
8. Keith J. Laideer and John H. Meiser : Physical Chemistry P. 353 ~ P. 371
9. Paul G. Stecher, Martha Windholz, Dolores S. Leahy, David M. Bolton, and Leslie G. Eaton : The Merck Index. 8 th Ed.

(附註)：本說明書原長達 120 餘頁，限於篇幅，擇其精要而刊登之

評 語

本件作品探討鹵烷及其水解反應動力學的研究。對反應速率常數的測定採用滴定法，精密導電計，mV 計及自製導電計等四種不同方法加以測定探討並配合驗證，對高中化學實驗的改進與推展甚有助益，尤其是學生能自己設計製造導電計更是值得鼓勵。本件作品之實驗設計考慮相當周密；實驗數據的整理，亦甚出色，可供高中化學實驗改進的楷模。