

中華民國第四十四屆中小學科學展覽會

作者說明書

高中組化學科

040218

國立臺南女子高級中學

指導老師姓名

許茂智

作者姓名

柳孟瑩

陳昀穎

題目：柳酸分子內氫鍵的探討

一、研究動機：

常於書本中看到氫鍵這一名詞，在日常生活中常以具有氫鍵的物質作為皮膚保濕的保養品。氫鍵影響物質的穩定性、熔沸點、分子的幾何形狀、酸鹼強度、…等，且影響的程度深受氫鍵的強度及氫鍵的種類(分子內氫鍵或分子間氫鍵)所左右，因此想，是否可利用學校的一些簡易實驗設備來完成氫鍵強度的測定。在老師的指導下，利用專題研究的時間收集資料，設計實驗，經過一學期的研究探討，終有結果。今將內容及結論詳述如下，敬請師長批評教導。

二、研究目的：

1. 將高中課本內所介紹有關氫鍵、反應熱、酸鹼平衡及酸鹼滴定做進一步的應用。
2. 探討如何設計一個可控制溫度的酸鹼滴定之實驗方法。
3. 瞭解平衡常數、溫度及反應熱之關係。
4. 由鄰、對羥基苯甲酸推論出分子內氫鍵之強度。
5. 應用氫鍵強度的比對，來確認分子結構的幾何排列。

三、主要藥品及儀器：

1. 主要藥品：(鄰)2-羥基苯甲酸、(對)4-羥基苯甲酸、氫氧化鈉、KHP、酚酞指示劑。
2. 儀器：熱水浴、pH計、電子天平、電磁攪拌器、滴定管、容量瓶、溫度計、燒杯、吸管。

四、實驗過程與結果：

實驗一、25°C下 2-羥基苯甲酸(2-hydroxybenzoic acid, 俗名柳酸)之滴定

1. 步驟：

- (1)精秤柳酸約 0.85g 溶於水使成 100mL，將其倒入燒杯中，並置於恆溫熱水浴中，使溫度保持 25°C。
- (2)加入 1MNaOH(用 KHP 標定)使達半當量點，攪拌並維持 25°C 再以 pH meter 測此溶液之 pH 值並紀錄之。
- (3)加入 1MNaOH 使達第二當量點，攪拌並維持 25°C，再以 pH meter 測此溶液之 pH 值。

2. 實驗結果數據列於下表

柳酸		NaOH			平衡時溶液之 pH 值
重量 (克)	莫耳數 (mol)	濃度 (M)	加入體積 (mL)	加入莫耳數 (mol)	
0.8512	0.00616	0.102	30.20	0.0308	3.00
			120.75	0.0123	12.37

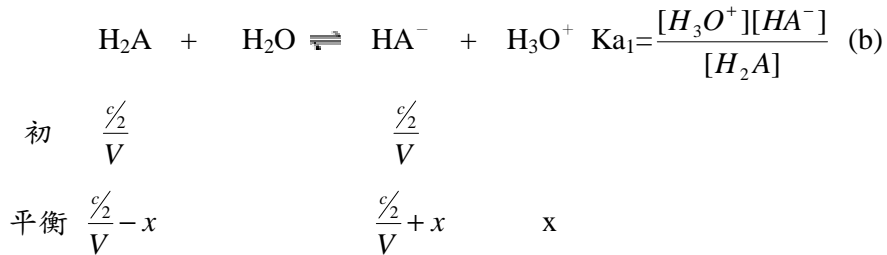
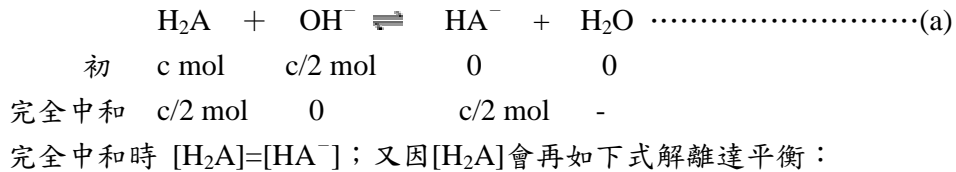
3. 結果與分析

柳酸為二質子的酸，因此有兩個解離常數 K_{a1} 及 K_{a2} 。此兩平衡常數分別可由第一個半當量點及第二個當量點時溶液之 pH 值計算得之，其原理分述如下：

(1)原理：

第一部分：由第一個半當量點時溶液之 pH 值求出二質子酸的第一解離常數 K_{a1} 。

柳酸為二質子酸，以 H_2A 表之，在水中的解離達平衡



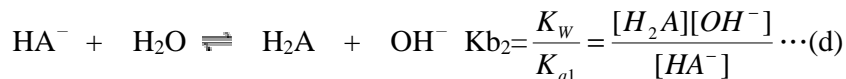
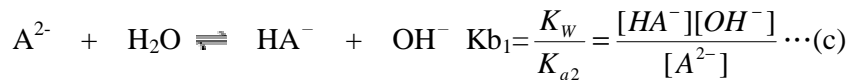
由於 K_{a1} 小，且又有同離子效應，故 $\frac{c/2}{V} - x \doteq \frac{c/2}{V}$ ； $\frac{c/2}{V} + x \doteq \frac{c/2}{V}$

$$\therefore K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{[H_2A]} = \frac{\frac{c}{V} \times x}{\frac{c}{V}} = x$$

即達第一半當量點時溶液中的 $[H_3O^+] = K_{a1} \dots\dots\dots(A)$

第二部分：由第二個當量點時溶液之 pH 值求出二質子酸的第二解離常數 K_{a2}

當 H_2A 達第二當量點時，設所有 H_2A 中和而生成鹽 Na_2A 。事實上所生成的 Na_2A 可水解達成下式平衡：



利用質量平衡原理知： $C_{Na_2A} = [A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A] \dots\dots\dots(e)$

和弱的二質子酸一樣，代數計算時可以簡化，由第一平衡的抑制而更不利於第二平衡，被修正後 H_2A 之濃度可忽略而式(e)可簡化為：

$$C_{Na_2A} \doteq [A^{2-}] + [HA^-] \dots\dots\dots(f)$$

同理由近似法可得 $[HA^-] \doteq [OH^-] \dots\dots\dots(g)$

把式(f)及式(g)代入式(c)可得 $\frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[OH^-]^2}{C_{Na_2A} - [OH^-]} \dots\dots\dots(B)$

(2) 計算結果

第一部分 K_{a1} 之計算：由實驗測知，第一半當量點時溶液之 $\text{pH}=3.00$ ，

$$\text{即 } [\text{H}^+] = 1 \times 10^{-3} \text{ M 代入式(A)得 } K_{a1} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

第二部分 K_{a2} 之計算：由實驗測知第二當量點溶液之 $\text{pH}=12.37$ ，

$$\text{即 } [\text{H}^+] = 4.26 \times 10^{-13} \text{ M；又查表知 } 25^\circ\text{C 時 } K_w = 1.012 \times 10^{-14}$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = \frac{1.012 \times 10^{-14}}{4.26 \times 10^{-13}} = 2.35 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{代入式(B) } \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{Na}_2\text{A}} - [\text{OH}^-]} ; \left(C_{\text{Na}_2\text{A}} = \frac{0.00616}{0.100 + 0.121} = 0.0279 \text{ M} \right)$$

$$\frac{1.012 \times 10^{-14}}{K_{a2}} = \frac{(2.35 \times 10^{-2})^2}{0.0279 - 2.35 \times 10^{-2}}$$

$$\text{得 } K_{a2} = 7.94 \times 10^{-14}$$

實驗二、 40°C 下 2-羥基苯甲酸之滴定

1. 步驟：如實驗一，但溶液溫度需維持在 40°C 。
2. 實驗結果數據列於下表

2-羥基苯甲酸		NaOH			平衡時溶液之 pH 值
重量 (克)	莫耳數 (mol)	濃度 (M)	加入體積 (mL)	加入莫耳數 (mol)	
0.8493	0.00615	0.102	30.1	0.00307	2.75
			120.75	0.0123	11.91

3. 計算結果

第一部分 K_{a1} 計算：由實驗測知，第一半當量點時，溶液知 $\text{pH}=2.75$ ，

$$\text{即 } [\text{H}^+] = 1.76 \times 10^{-3} \text{ M 代入式(A)得 } K_{a1} = 1.76 \times 10^{-3} \text{ M}$$

第二部分 K_{a2} 之計算：由實驗測知第二當量點溶液之 $\text{pH}=11.79$ ，即

$$[\text{H}^+] = 1.22 \times 10^{-12} \text{ M } \therefore [\text{OH}^-] = \frac{2.871 \times 10^{-14}}{1.22 \times 10^{-12}} = 2.36 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{代入式(B) } \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{Na}_2\text{A}} - [\text{OH}^-]} ; \left(C_{\text{Na}_2\text{A}} = \frac{0.00616}{0.100 + 0.121} = 0.0279 \text{ M} \right)$$

$$\frac{2.871 \times 10^{-14}}{K_{a2}} = \frac{(2.36 \times 10^{-2})^2}{0.0279 - 2.36 \times 10^{-2}}$$

$$\text{得 } K_{a2} = 2.17 \times 10^{-13}$$

實驗三、 25°C 下 4-羥基苯甲酸之滴定

1. 步驟：如實驗一，但溶液濃度需維持在 25°C 。

2. 實驗結果數據列於下表

4-羥基苯甲酸		NaOH			平衡時溶液之 pH 值
重量 (克)	莫耳數 (mol)	濃度 (M)	加入體積 (mL)	加入莫耳數 (mol)	
0.8507	0.00616	0.0996	30.92	0.00308	4.58
			123.70	0.0123	10.93

3. 計算結果

第一部分 K_{a1} 計算：由實驗測知，第一半當量點時，溶液知 $\text{pH}=4.58$ ，
即 $[\text{H}^+]=2.63 \times 10^{-5} \text{M}$ 代入式(A)得 $K_{a1}=2.63 \times 10^{-5} \text{M}$

第二部分 K_{a2} 之計算：由實驗測知第二當量點溶液之 $\text{pH}=11.45$ ，即

$$[\text{H}^+]=1.18 \times 10^{-11} \text{M} \therefore [\text{OH}^-]=\frac{1.012 \times 10^{-14}}{1.18 \times 10^{-11}}=8.57 \times 10^{-4} \text{M}$$

$$\text{代入式(B)} \quad \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{Na2A}} - [\text{OH}^-]} ; \left(C_{\text{Na2A}} = \frac{0.00616}{0.100 + 0.124} = 0.0275 \text{M} \right)$$

$$\frac{1.012 \times 10^{-14}}{K_{a2}} = \frac{(8.57 \times 10^{-4})^2}{0.0275 - 8.57 \times 10^{-4}}$$

得 $K_{a2}=3.67 \times 10^{-10}$

實驗四、40°C 下 4-羥基苯甲酸之滴定

1. 步驟：如實驗一，但溶液濃度需維持在 40°C。
2. 實驗結果數據列於下表

4-羥基苯甲酸		NaOH			平衡時溶液之 pH 值
重量 (克)	莫耳數 (mol)	濃度 (M)	加入體積 (mL)	加入莫耳數 (mol)	
0.8499	0.00615	0.0996	30.87	0.00308	4.29
			123.50	0.0123	10.52

3. 計算結果

第一部分 K_{a1} 計算：由實驗測知，第一半當量點時，溶液知 $\text{pH}=4.29$ ，
即 $[\text{H}^+]=5.11 \times 10^{-5} \text{M}$ 代入式(A)得 $K_{a1}=5.11 \times 10^{-5} \text{M}$

第二部分 K_{a2} 之計算：由實驗測知第二當量點溶液之 $\text{pH}=11.52$ ，即

$$[\text{H}^+]=3.05 \times 10^{-11} \text{M} \therefore [\text{OH}^-]=\frac{2.871 \times 10^{-14}}{3.05 \times 10^{-11}}=9.41 \times 10^{-4} \text{M}$$

$$\text{代入式(B)} \quad \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{Na2A}} - [\text{OH}^-]} ; \left(C_{\text{Na2A}} = \frac{0.00615}{0.100 + 0.124} = 0.0275 \text{M} \right)$$

$$\frac{2.871 \times 10^{-14}}{K_{a2}} = \frac{(9.41 \times 10^{-4})^2}{0.0275 - 9.41 \times 10^{-4}}$$

得 $K_{a2} = 8.61 \times 10^{-10}$

五、討論及結果

綜合實驗一、二、三、四之結果得下表

試樣 解離常數	2-羥基苯甲酸		4-羥基苯甲酸	
	K_{a1}	K_{a2}	K_{a1}	K_{a2}
溫度 25°C	1×10^{-3}	7.94×10^{-14}	2.63×10^{-5}	3.67×10^{-10}
40°C	1.76×10^{-3}	2.17×10^{-13}	5.11×10^{-5}	8.61×10^{-10}

若 K_1 、 K_2 表羥基苯甲酸之中和反應之平衡常數

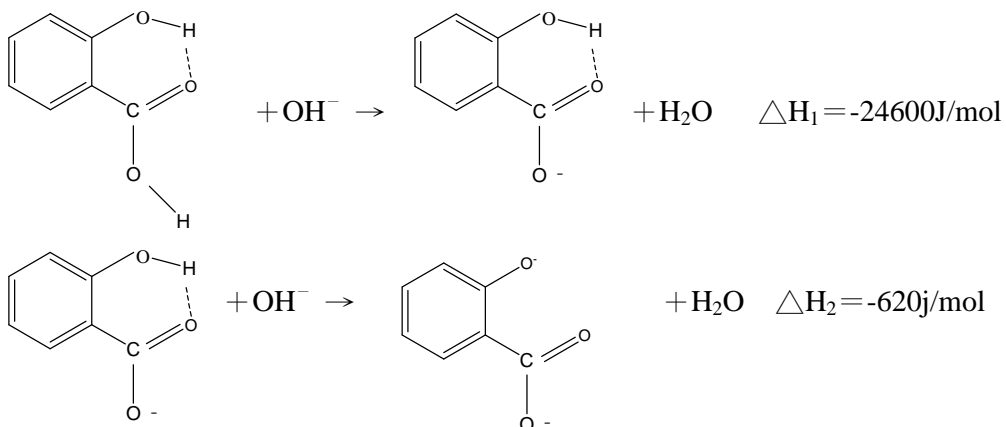
$$K_1 = \frac{K_{A1}}{K_W} \quad K_2 = \frac{K_{A2}}{K_W}$$

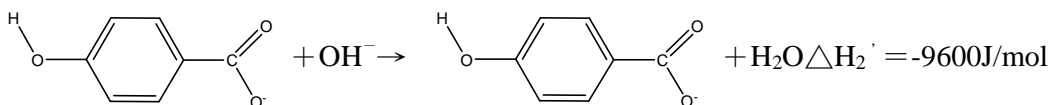
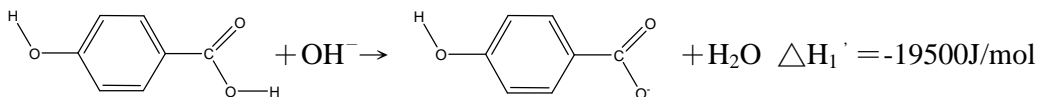
試樣 解離常數	2-羥基苯甲酸		4-羥基苯甲酸	
	K_{T1}	K_{T2}	K_{T1}	K_{T2}
溫度 B1 / 25°C	9.88×10^{10}	7.85	2.60×10^9	3.62×10^4
B2 / 40°C	6.14×10^{10}	7.56	1.78×10^9	3.00×10^4

根據溫度對化學平衡之影響得知

$$\log \frac{K_{T2}}{K_{T1}} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{2.303RT_1T_2}$$

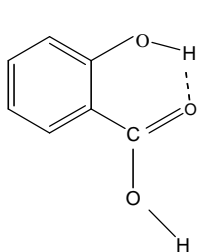
利用上式將平衡常數與溫度代入，可計算求得中和反應熱 ΔH



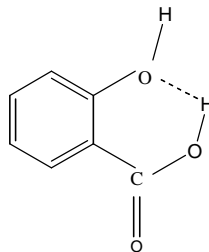


由上可得下之結論：

- (1) 上列計算所得，羥基苯甲酸之中和熱均較強酸、強鹼中和熱極限值 -58KJ/mol 為少，這是因中和時所放出的能量中有一部分用來解離質子所需之能量，故熱效均較小。
- (2) 羥基苯甲酸有二個酸性官能基，一為羧基($-\text{COOH}$)，另一為羥基($-\text{OH}$)，此兩官能基之酸性：羧基 $>$ 羥基，所以二質子酸先游離羧基上的質子，再次游離羥基上質子而達平衡，亦即羥基苯甲酸有兩個游離平衡常數 K_{a1} 及 K_{a2} 。
- (3) 同一羥基苯甲酸，由於游離第一個質子較容易(解離時所需能量較少)，而游離第二個質子較困難(解離時所需能量較多)，故第一個中和所釋放的能量較第二個中和反應所釋放的能量為多，此與計算結果：2-羥基苯甲酸之 $|\Delta H_1| > |\Delta H_2|$ ；4-羥基苯甲酸之 $|\Delta H_1'| > |\Delta H_2'|$ 一致。
- (4) 2-羥基苯甲酸具有分子內氫鍵，由於分子內氫鍵所引起的電子牽引效應較沒有分子內氫鍵的 4-羥基苯甲酸為大，故 2-式解離所需之能量較 4-式為小而放熱則較多，此與實驗結果 $|\Delta H_1| > |\Delta H_1'|$ 相吻合。
- (5) 2-羥基苯甲酸欲解離第二個質子時，需破壞 $\text{O}-\text{H}$ 鍵及分子內氫鍵，而 4-羥基苯甲酸祇需破壞 $\text{O}-\text{H}$ 鍵。因此羥基苯甲酸第二個質子的中和反應的反應熱預測應為 2-式小於 4-式，此與實驗結果 $|\Delta H_2| > |\Delta H_2'|$ 相符合。其中反應熱減少的部分應是多用來破壞分子內氫鍵所需的能量，由此可推求 2-羥基苯甲酸分子內氫鍵的強度約為：
 $|\Delta H_2| - |\Delta H_2'| = (-620) - (-9600) = 9000\text{J/mol}$
- (6) 由數據 $|\Delta H_1| > |\Delta H_1'|$ 亦可顯示 2-羥基苯甲酸的結構應為圖(甲)而不是圖(乙)，其原因是：若結構為後者，則欲移去的第一個質子受分子內氫鍵的牽引不易移去，其中和熱應較 4-式為少。



圖(甲)



圖(乙)

六、參考資料：

1. 高中化學 南一書局出版 作者 翁春和等
2. 大學化學 科技出版社 第六版 原作者 C.E. Mortimer
3. 大學化學 中央圖書出版社 第三版 原作者 Bruce H. Mahan
4. LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY 第十四版 原作者 John A. Dean

040218 高中組化學科

柳酸分子內氫鍵的探討

請能自己發現說明上錯誤的地方。