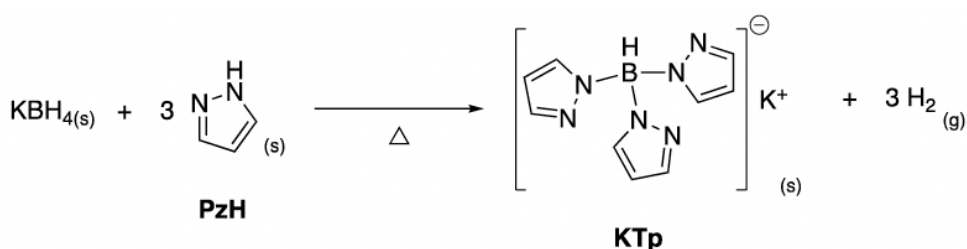


NCTU 高中數理資優研習課程第三次化學作業



KTp 介紹：

三吡唑基硼氫化鉀是一種化合物，化學式為  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{BKN}_6$ ，可簡寫為 **KTp**。它是白色晶體，可溶於極性有機溶劑，如醇、水等。它可由硼氫化鉀和吡唑反應製得，反應不需要溶劑。

(1) 若欲收集此反應所產生之副產物氫氣，可用何種方法收集？

回答：

- 一、向下排氣法：因氫氣分子量小於空氣，故可使用此方式收集。
- 二、排水集氣法：因氫氣難溶於水，故可使用此方式收集。

(2) 根據此方程式，由1 莫耳的 $\text{KBH}_4$ 與計量的 $\text{PzH}$ 反應，在常溫常壓下所收集到產生的氫氣73.5 L，此反應之產率接近多少？

回答：

根據理想氣體方程式可知，NTP 情況下，每一莫耳氣體體積為 24.5 公升，今實驗在此環境下收集到 73.5 公升，故可知此次反應產生 3 莫耳的氫氣。

依據反應方程式可知，1mole 的  $\text{KBH}_4$  可產生 3mole 的  $\text{H}_2$ ，故可知本次實驗的產率為 100%。

(3) 欲純化實驗所得之 $\text{KTp}$ ，須找到適合的溶劑。下列何溶劑對 $\text{KTp}$ 的溶解度較佳？ (a) 水 (b) 己烷 (c) 甲苯 (d) 四氯化碳 (e) 石油醚

回答：

$\text{KTp}$ 適合溶於有極性的有機溶劑，如水（有極性）和醇（極性有機溶劑）等等。而選項中（b）（c）（d）（e）皆為非極性，故最適合的答案為（a）。

(4) 對一已知結構之聚合物而言，如何找到適當之溶劑？

回答：

影響溶解度的因素有四：1.極性 2.溫度 3.壓力 4.原子半徑，而當我們已知聚合物之結構時，我們也就可以判斷其是否擁有極性，依據同質性物質互溶，挑選與其相同性質之溶劑即可（如：極性溶劑能夠溶解離子化合物以及能解離的共價化合物，而非極性溶劑則只能夠溶解非極性的共價化合物。這是因為極性分子和極性

溶劑可以以靜電力結合互溶，而非極性分子和非極性溶劑則以凡德瓦力相互作用力形成紊亂的分子混合）簡言之：極性溶於極性，非極性溶於非極性。

一般來說，可歸納出四條：

- 一、極性分子的溶質易溶於極性分子的溶劑，反之。
- 二、溶質與溶劑可生成氫鍵者，溶解度較大。
- 三、有機物易溶於有機物，無機物易溶於無機物。
- 四、溶質具有極大分子量者，由於分子間引力較大，故溶解度較低。

聚合物溶劑的選擇：

1.相似相溶規則：極性溶於極性，非極性溶於非極性。

2.內聚能密度或溶度參數相近規則：

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$$

其中  $T$  為溶解時的溫度， $\Delta H_M$  為混合熱， $\Delta S_M$  為混合熵

若  $\Delta H < 0$ （放熱），則有利於溶解的進行。

溶解過程中有三種不同的分子間作用能，溶劑分子間的作用能、聚合物大分子間的作用能和聚合物與溶劑分子間的作用能。前兩者作用均阻止溶解過程的進行，只有第三者的作用能大於前者時， $\Delta H < 0$ （放熱），則有利於溶解的進行。

若高分子與溶劑間存在作用力，如氫鍵等等，則發生強的溶劑化作用而放熱，有利於溶解。但當聚合物溶劑為非極性時，溶解過程中通常為吸熱，兩者之間僅有色散力的作用，高分子與溶劑之間的作用能小，在這種情況下要使  $\Delta G_M < 0$ ，必須滿足  $|\Delta H_M| < T\Delta S_M$ ，其混合熱  $\Delta H_M$  可藉由 Hildebrand 理論，溶質與溶劑的混合熱正比於他們溶解度參數差的平方，即：

$$\Delta H_M = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \varphi_2$$

其中  $V$  為溶液總體積， $\varphi_1$ 、 $\varphi_2$  為溶劑和聚合物的體積分數，溶解度參數  $\delta$  為內聚能密度的平方根。因為內聚能密度是分子間力強度的標誌，溶解時必須克服溶質分子間和溶劑分子間引力，故可用內聚能密度來預測溶解度。

$$\delta = (\Delta E/V)^{0.5}$$

其中  $\delta$  的單位為單位體積的莫耳蒸發能  $(J/cm^3)^{0.5}$ 。

一般來說，當聚合物溶度參數為  $\delta_2$ 、溶劑的溶度參數為  $\delta_1$ ，差值  $\delta_1 - \delta_2 < \pm 1.5$ ，兩者物質可以互溶。

3.溶劑化規則：

所謂溶劑化規則就是極性定向和氫鍵規則，此規則表明含有極性基團的聚合物和溶劑之間的溶解性有一定的內在聯繫。溶劑有極性大小之分，並且極性又有正負偶極，溶度參數相近的兩物質，正負極性相吸是有利於互溶的。

溶劑化規則：

一類為弱親電子性聚合物

二類為給電子性聚合物

三類為強親電子性及氫鍵聚合物

1. 一、三類能與二類聚合物進行溶劑化作用而有利於溶解，溶劑和聚合物基團若

能生成氫鍵，也有利於溶解。

2. 二類溶劑能和一、三類聚合物進行溶劑化作用而有利於溶解。

3. 都屬親電子或都屬給電子的溶劑與聚合物不能進行溶劑化作用，故不利於互溶。換言之，即使溶度參數相近者，一類不易溶解於一類極性聚合物，二類溶劑不易溶解於二類聚合物。

**[補充]**

第一規則是定性的，第二規則是半定量的，而溶度常數判斷聚合物溶解性的可能性只適用於非極性分子混合時無熱或吸熱的體系，對於分子極性較強、生成氫鍵或混合時放熱的體系則不適用。故第三規則是第二規則之補充。