### 摘要

本篇論文的主要目的,在於利用傅立業轉換紅外線光譜儀,來偵測一些具有立體障礙醇類的自結合現象。利用醇類在稀薄溶液中OH基的吸收光譜,可以分別求出單體與雙體的面積。這些光譜中單雙體面積重疊的部分,則利用高斯—勞倫茲混合分佈校正曲線予以分離。再根據濃度變化的數據,依照我們新推導出的兩個公式,分別求出單體吸收係數、雙體吸收係數以及平衡常數。最後再根據平衡常數隨溫度變化的關係,利用van't Hoff理論作圖,可以求得各個系統的標準結合熵( $\Delta H^{\circ}$ )和標準結合焓( $\Delta S^{\circ}$ )。

研究主要分為兩個系統。第一個系統為探討 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇溶解於四氯化碳、二硫化碳、四氯乙烯、正辛烷等溶劑中的氫鍵 自結合現象。第二個系統則為探討 3-乙基-2-甲基-3-戊醇溶解於四氯 化碳、二硫化碳、四氯乙烯、正辛烷等溶劑中的氫鍵自結合現象。我 們可由這些探討更加瞭解氫鍵的性質。

#### **Abstract**

The monomer-dimer self-association of some alcohols with bulky side chains has been studied using FTIR spectroscopy. The spectral band of the OH fundamental stretching for a monomer and that for a dimer were resolved and their respective integrated absorbances were calculated. The dilution shift data of OH proton were measured and employed to determine the molar absorptivity of the monomer band, the dimer band and the dimerization constant. The standard enthalpy and entropy of dimerization were determined via a van't Hoff plot from the temperature variation of the dimerization constant.

This study includes two systems. The first deals with the self-association of 2,2-dimethyl-3-ethyl-3-propanol through hydrogen bonding in carbon tetrachloride, carbon disulfide, tetrachloroethylene and n-octane. The second deals with the self-association of 3-ethyl-2-methyl-3-propanol through hydrogen bonding in carbon tetrachloride, carbon disulfide, tetrachloroethylene and n-octane. We can understand the character of hydrogen bonding through this discussion.

### 誌 謝

首先要由衷的感謝我的指導教授—陳振興老師多年的教誨和鼓勵,使我有機會能完成我的碩士及博士學位。另外要感謝口試委員張豐志教授、王念夏教授、謝太炯教授、張定國教授及蘇志明教授,於百忙中撥冗審閱論文,並惠賜寶貴意見,使我受益良多,使論文更加完整充實,在此致上衷心謝意。

感謝吳慶昇老師在實驗儀器設備上的多方協助,使我得以獲得最佳的成果。感謝吳成昌學弟全力的幫忙與配合,方能獲得最完整的資料與數據。還有羅維貞學姐、文益、啟全、為泰等學弟在課業及生活上的幫助,在此一併誌謝。

最要感謝我的父母對我無怨無悔的支持與付出,使我得以無後顧之憂的完成學業。願將此份成果與榮耀,獻給曾在人生旅途中幫助過 我的每一個人。

# 目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
圖目錄	vii
表目錄	xix
第一章 緒論	
1.1 氫鍵簡介	1
1.1.1 氫鍵的物理性質	2
1.1.2 關於氫鍵的振動光譜	6
1.1.3 影響氫鍵平衡的三種主要因素	7
1.1.4 探討氫鍵自結合的常見模式	8
1.2 FTIR 簡介	9
1.2.1 FTIR 儀器	12
1.2.2 光譜解說	14
1.3 IR 與 NMR 光譜法的氫鍵測量比較	19
1.4 參考文獻	22

第二章	理論	25
2.1	公式推導	25
2.2	新方法的優點及適用對象	32
2.3	參考文獻	34
第三章	以 FTIR 探討 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇與 3-乙基-2-甲基-3-戊酉	享在
四氯	九化碳、二硫化碳四氯乙烯及正辛烷等溶液中的氫鍵自結合現	35
3.1	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇與 3-乙基-2-甲基-3-戊醇簡介	35
3.2	實驗	37
	3.2.1 儀器設備	37
	3.2.2 藥品	38
	3.2.3 實驗步驟	38
3.3	結果	40
	3.3A 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇溶於CCl <sub>4</sub> 溶液	40
	3.3B 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇溶於CS <sub>2</sub> 溶液	56
	3.3C 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇溶於正辛烷溶液	71
	3.3D 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇溶於C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> 溶液	86
	3.3E 3-乙基-2-甲基-3-戊醇溶於C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> 溶液	101
	3.3F 3-乙基-2-甲基-3-戊醇溶於CCl <sub>4</sub> 溶液	116
	3.3G 3-乙基-2-甲基-3-戊醇溶於CS <sub>2</sub> 溶液	131

	3.3H 3-乙基-2-甲基-3-戊醇溶於正辛烷溶液	146
3.4	討論	157
3.5	參考文獻	163
第四章	結論	165



## 圖目錄

<b>-</b>		
圖 1.1.	在 20°C時一些液體的黏度	5
圖 1.2.	邁克生干擾儀	10
圖 1.3.	干擾圖譜	11
圖 1.4.	單光束圖譜:當干擾儀位於 (i)準確對位 (ii)普通對位 (iii)偏	
	離對位 (iv)非常偏離對位	13
圖 1.5.	基準線的拉法	15
圖 3.1.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於CCl4系統在 298 K溫度時所測得	
	之OH基的IR光譜圖。濃度由下到上: $0.1167 \text{ mol } L^{-1}, \ 0.1567$ mol $L^{-1}, \ 0.2129 \text{ mol } L^{-1}, \ 0.2563 \text{ mol } L^{-1}, \ \text{and} \ 0.2933 \text{ mol } L^{-1}$	47
圖 3.2.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於CCl4系統在 298 K,濃度為 0.1167	
	mol L <sup>-1</sup> 時所做之OH基校正曲線	48
圖 3.3.	$2,2$ -二甲基-3-乙基-3-戊醇於 $CC1_4$ 系統的單體位移 $v_s$ 對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作	
	圖。其中D為介電常數	49
圖 3.4.	由公式 3-3A-(II)所得之 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於CCl4系統	
	的線性圖。其四組溫度分別為:(-●-)283 K,(-○-)298	
	$K, (-\blacksquare -) 313 K, (-\Box -) 328 K$	50
圖 3.5.	由公式 3-3A-(III)所得之 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於CC14系統	
	的線性圖。其四組溫度分別為:(-●-)283 K,(-○-)298	51

	$K, (- \blacksquare -) 313 K, (- \sqcup -) 328 K$	
圖 3.6.	$2,2$ -二甲基- $3$ -乙基- $3$ -戊醇於 $CC1_4$ 單雙體自結合系統的 $\frac{A_d}{A_m^2}$ 對	
	[B] <sub>0</sub> 做圖。其四組溫度分別為:(-●-)283 K,(-○-)298 K,	
	$(-\blacksquare -)$ 313 K, $(-\Box -)$ 328 K	52
圖 3.7.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於CCl4系統之van't Hoff plot。其中平	
	衡常數的數據分別來自不同溫度下的單體K值(-●-)與雙	
	體K值(一○一)	53
圖 3.8.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於CCl4系統之單體吸收面積Am對濃	
	度[B] <sub>0</sub> 做圖。四組溫度分別為:(-●-)283 K,(-○-)298 K,	
	(-■-) 313 K, (-□-) 328 K。理論線則可由式 3-3A-(IV)	
	求得	54
圖 3.9.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於CC14系統之雙體吸收面積Ad對濃	
	度[B] <sub>0</sub> 做圖。四組溫度分別為:(-●-)283 K,(-○-)298 K,	
	(-■-) 313 K, (-□-) 328 K。理論線則可由式 3-3A-(V)求	
	得	55
圖 3.10.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於CS <sub>2</sub> 系統在 298 K溫度時所測得之	
	OH基的IR光譜圖。濃度由下到上:0.0959 mol L <sup>-1</sup> , 0.1585 mol	
	L <sup>-1</sup> , 0.2114 mol L <sup>-1</sup> , 0.2718 mol L <sup>-1</sup> , and 0.3247 mol L <sup>-1</sup>	62

63

圖 3.11. 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於 $CS_2$ 系統在 298 K,濃度為 0.1797

mol L-1 時所做之OH基校正曲線	mol L	-1 時所做	2 OH	I其校	正曲	線
---------------------	-------	-----------	------	-----	----	---

- 圖 3.12. 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於CS₂系統的單體位移vs對 D-1 / 2D+1 作 圖。其中D為CS₂介電常數 64 圖 3.13. 由公式 3-3A-(II)所得之 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於CS₂系統的 線性圖。其四組溫度分別為:(一●一) 283 K,(一○一) 298 K, (一■一) 313 K,(一□一) 328 K 65 圖 3.14. 由公式 3-3A-(III)所得之 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於CS₂系統
- 圖 3.14. 由公式 3-3A-(III)所得之 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於CS₂系統的線性圖。其四組溫度分別為:(-●-) 283 K,(-○-) 298 K,(-■-) 313 K,(-□-) 328 K
- 圖 3.15. 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於CS₂單雙體自結合系統的  $\frac{A_d}{A_m^2}$ 對 [B]<sub>0</sub>做圖。其四組溫度分別為:(-●-)283 K,(-○-)298 K, (-■-)313 K,(-□-)328 K
- 圖 3.17. 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於CS₂系統之單體吸收面積Am對濃度[B]₀做圖。四組溫度分別為:(1) 283 K,(2) 298 K,(3) 313 K,(4) 328 K。理論線則可由式 3-3A-(IV)求得
- 圖 3.18. 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於CCl4系統之雙體吸收面積Ad對濃 70

	(4) 328 K。理論線則可由式 3-3A-(V)求得	
圖 3.19.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於n-octane系統在 298 K溫度時所測	
	得之OH基的IR光譜圖。濃度由下到上:0.2108 mol L <sup>-1</sup> , 0.3519 mol L <sup>-1</sup> , 0.4906 mol L <sup>-1</sup> , 0.6368 mol L <sup>-1</sup> , and 0.7692 mol L <sup>-1</sup>	77
圖 3.20.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於n-octane系統在 298 K,濃度為 0.2798 mol L <sup>-1</sup> 時所做之OH基校正曲線	
圖 3.21.	$0.2798  \text{Mol L}$ 時所做之 $OH$ 基校正曲線 $2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於CCl_4 系統的單體位移 V_s 對 \frac{D-1}{2D+1}$	78
	作圖。其中D為n-octane介電常數	79
圖 3.22.	由公式 $3-3A-(II)$ 所得之 $2,2-$ 二甲基- $3-$ 乙基- $3-$ 戊醇於 $n-$ octane 系統的線性圖。其四組溫度分別為: $(- igodrup -)$ 283 $K, (- igodrup -)$	
	298 K, (-■-) 313 K, (-□-) 328 K	80
圖 3.23.	由公式 3-3A-(III)所得之 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於 n-octane	
	系統的線性圖。其四組溫度分別為:(-●-)283 K,(-○-)	
	298 K, $(-\Box -)$ 313 K, $(-\Box -)$ 328 K	81
圖 3.24.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於 $n$ -octane單雙體自結合系統的 $\frac{A_d}{A_m^2}$	
	對[B] <sub>0</sub> 做圖。其四組溫度分別為:(-●-)283 K,(-○-)298	
	$K, (-\blacksquare -) 313 K, (-\Box -) 328 K$	82
圖 3.25.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於 n-octane 系統之 van't Hoff plot。	83

度[B]<sub>0</sub>做圖。四組溫度分別為:(1) 283 K,(2) 298 K,(3) 313 K,

	-)與雙體 K 值(-○-)	
圖 3.26.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於n-octane系統之單體吸收面積A <sub>m</sub>	
	對濃度[B] <sub>0</sub> 做圖。四組溫度分別為:(-●-) 283 K, (-○-)	
	298 K, (-■-) 313 K, (-□-) 328 K。理論線則可由式	
	3-3A-(IV)求得	84
圖 3.27.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於n-octane系統之雙體吸收面積Ad	
	對濃度[B] <sub>0</sub> 做圖。四組溫度分別為:(-●-) 283 K, (-○-)	
	298 K, (-■-) 313 K, (-□-) 328 K。理論線則可由式	
	3-3A-(V)求得	85
圖 3.28.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> 系統在 298 K溫度時所測得	
	之OH基的IR光譜圖。濃度由下到上: 0.2108 mol L <sup>-1</sup> , 0.3519	
	$mol \ L^{1}, \ 0.4906 \ mol \ L^{1}, \ 0.6368 \ mol \ L^{1}, \ and \ 0.7692 \ mol \ L^{1}$	92
圖 3.29.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> 系統在 298 K,濃度為 0.2798	
	mol L <sup>-1</sup> 時所做之OH基校正曲線	93
圖 3.30.	$2,2$ -二甲基-3-乙基-3-戊醇於 $CC1_4$ 系統的單體位移 $v_s$ 對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作	
	圖。其中D為介電常數	94
圖 3.31.	由公式 3-3A-(II)所得之 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於C2C14系統	
	的線性圖。其四組溫度分別為:(-●-)283 K,(-○-)298	95

其中平衡常數的數據分別來自不同溫度下的單體 K 值(-●

	$\mathbf{K}, (-\square -)$ 313 $\mathbf{K}, (-\square -)$ 328 $\mathbf{K}$	
圖 3.32.	由公式 3-3A-(III)所得之 2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於C2C14系統	
	的線性圖。其四組溫度分別為:(-●-)283 K,(-○-)298	
	$K, (-\blacksquare -) 313 K, (-\Box -) 328 K$	96
圖 3.33.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於 $C_2Cl_4$ 單雙體自結合系統的 $\frac{A_d}{A_m^2}$ 對	
	[B] <sub>0</sub> 做圖。其四組溫度分別為:(-●-)283 K,(-○-)298 K,	
	$(-\blacksquare -)$ 313 K, $(-\Box -)$ 328 K	97
圖 3.34.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> 系統之van't Hoff plot。其中	
	平衡常數的數據分別來自不同溫度下的單體K值(-●-)與	
	雙體K值(…△…)	98
圖 3.35.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> 系統之單體吸收面積A <sub>m</sub> 對	
	濃度[B] <sub>0</sub> 做圖。四組溫度分別為:(-●-)283 K,(-○-)298	
	K, (-■-) 313 K, (-□-) 328 K∘理論線則可由式 3-3A-(IV)	
	求得	99
圖 3.36.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於 $C_2Cl_4$ 系統之雙體吸收面積 $A_d$ 對濃	
	度[B] <sub>0</sub> 做圖。四組溫度分別為:(-●-)283 K,(-○-)298 K,	
	(-■-) 313 K, (-□-) 328 K。理論線則可由式 3-3A-(V)求	
	得	100

107

圖 3.37. 3-乙基-2-甲基-3-戊醇於 $C_2Cl_4$ 系統在 298 K溫度時所測得之

	OH基的IR光譜圖。濃度由下到上:0.0805 mol L <sup>-1</sup> , 0.1026 mol	
	$L^{-1}$ , 0.1309 mol $L^{-1}$ , 0.1607 mol $L^{-1}$ , and 0.1923 mol $L^{-1}$	
圖 3.38.	3-乙基-2-甲基-3-戊醇於C₂Cl₄系統在 298 K,濃度為 0.1026 mol	
	L <sup>-1</sup> 時所做之OH基校正曲線	108
圖 3.39.	3-乙基-2-甲基-3-戊醇於C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> 系統各溫度下的單體位移v <sub>OH</sub> 對	
	$\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖。其中 $D$ 為 $C_2C1_4$ 的介電常數	109
圖 3.40.	由公式 3-3A-(II)所得之 3-乙基-2-甲基-3-戊醇於C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> 系統的	
	線性圖。其四組溫度分別為:(-●-)283 K,(-○-)298 K,	
	$(- \blacksquare -)$ 313 K, $(- \Box -)$ 328 K	110
圖 3.41.	由公式 3-3A-(III)所得之 3-乙基-2-甲基-3-戊醇於C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> 系統的	
	線性圖。其四組溫度分別為:(-●-)283 K,(-○-)298 K,	
	$(- \square -)$ 313 K, $(- \square -)$ 328 K	111
圖 3.42.	$3-$ 乙基- $2-$ 甲基- $3-$ 戊醇於 $C_2Cl_4$ 系統單雙體自結合系統的 $\frac{A_d}{A_m^2}$ 對	
	[B] <sub>0</sub> 做圖。其四組溫度分別為:(-●-)283 K,(-○-)298 K,	
	$(-\blacksquare -)$ 313 K, $(-\Box -)$ 328 K	112
圖 3.43.	3-乙基-2-甲基-3-戊醇於C₂Cl₄系統之van't Hoff plot。其中平衡	
	常數的數據分別來自不同溫度下的單體K值(-●-)與雙體K	
	值(〇)	113
圖 3.44.	3-乙基-2-甲基-3-戊醇於C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> 系統之單體吸收面積A <sub>m</sub> 對濃度	114

	(-■-) 313 K, (-□-) 328 K。理論線則可由式 3-3A-(IV)	
	求得	
圖 3.45.	3-乙基-2-甲基-3-戊醇於C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> 系統之雙體吸收面積A <sub>d</sub> 對濃度	
	[B] <sub>0</sub> 做圖。四組溫度分別為:(-●-) 283 K, (-○-) 298 K,	
	(-■-) 313 K, (-□-) 328 K。理論線則可由式 3-3A-(V)求	
	得	115
圖 3.46.	3-乙基-2-甲基-3-戊醇於CCl4系統在 328 K溫度時所測得之OH	
	基的IR光譜圖。濃度由下到上: $0.0937 \text{ mol } L^{-1}, 0.1303 \text{ mol } L^{-1},$ $0.1761 \text{ mol } L^{-1}, 0.2017 \text{ mol } L^{-1},$ and $0.2399 \text{ mol } L^{-1}$	122
圖 3.47.	3-乙基-2-甲基-3-戊醇於CCI4系統在 328 K,濃度為 0.1428 mol	
	L-1時所做之OH基校正曲線	123
圖 3.48.	3-乙基-2-甲基-3-戊醇於CCl4系統各溫度下的單體位移voH對	
	$\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖。其中 $D$ 為 $CC14$ 的介電常數	124
圖 3.49.	由公式 3-3A-(II)所得之 3-乙基-2-甲基-3-戊醇於CCl4系統的線	
	性圖。其四組溫度分別為:(-●-)283 K,(-○-)298 K,(-	
	$-)$ 313 K, $(-\Box -)$ 328 K	125
圖 3.50.	由公式 3-3A-(III)所得之 3-乙基-2-甲基-3-戊醇於CCl4系統的	
	線性圖。其四組溫度分別為:(-●-)283 K,(-○-)298 K,	126

[B]<sub>0</sub>做圖。四組溫度分別為:(-●-) 283 K, (-○-) 298 K,

	$(-\blacksquare -)$ 313 K, $(-\Box -)$ 328 K	
圖 3.51.	$3-$ 乙基- $2-$ 甲基- $3-$ 戊醇於 $CCl_4$ 系統單雙體自結合系統的 $\frac{A_d}{A_m^2}$ 對	
	[B] <sub>0</sub> 做圖。其四組溫度分別為:(-●-)283 K,(-○-)298 K,	
	$(-\blacksquare -)$ 313 K, $(-\Box -)$ 328 K	127
圖 3.52.	3-乙基-2-甲基-3-戊醇於CCl4系統之van't Hoff plot。其中平衡	
	常數數據分別來自不同溫度下的單體K值(-●-)與雙體K值	
	()	128
圖 3.53.	3-乙基-2-甲基-3-戊醇於CCl4系統之單體吸收面積Am對濃度	
	[B] <sub>0</sub> 做圖。四組溫度分別為:(-●-) 283 K,(-○-) 298 K,	
	(-■-) 313 K, (-□-) 328 K。理論線則可由式 3-3A-(IV)	
	求得	129
圖 3.54.	3-乙基-2-甲基-3-戊醇於CCl4系統之雙體吸收面積Ad對濃度	
	[B] <sub>0</sub> 做圖。四組溫度分別為:(-●-) 283 K, (-○-) 298 K,	
	(-■-) 313 K, (-□-) 328 K。理論線則可由式 3-3A-(V)求	
	得	130
圖 3.55.	3-乙基-2-甲基-3-戊醇於CS <sub>2</sub> 系統在 298 K溫度時所測得之OH	
	基的IR光譜圖。濃度由下到上:0.04366 mol L <sup>-1</sup> , 0.06241 mol	
	$L^{-1}$ , 0.07733 mol $L^{-1}$ , 0.09349 mol $L^{-1}$ , and 0.1093 mol $L^{-1}$	137

138

圖 3.56. 3-乙基-2-甲基-3-戊醇於CS<sub>2</sub>系統在 298 K, 濃度為 0.06241 mol

I	r -1	肨	所	做	7	OH	[其	校	正	曲	媳
J	_	45]	//	IPX.	~	$\mathbf{O}_{\mathbf{I}}$	レンチン	イメ	ᄴ	Щ	₩.

圖 3.57. 3-乙基-2-甲基-3-戊醇於 $CS_2$ 系統各溫度下的單體位移 $v_{OH}$ 對  $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖。其中D為 $CCl_4$ 的介電常數

139

圖 3.58. 由公式 3-3A-(II)所得之 3-乙基-2-甲基-3-戊醇於CS<sub>2</sub>系統的線性圖。其四組溫度分別為:(一●一) 283 K, (一○一) 298 K, (一■一) 313 K, (一□一) 328 K

140

圖 3.59. 由公式 3-3A-(III)所得之 3-乙基-2-甲基-3-戊醇於CS<sub>2</sub>系統的 線性圖。其四組溫度分別為:(-●-)283 K,(-○-)298 K, (-■-)313 K,(-□-)328 K

141

圖 3.60. 3-乙基-2-甲基-3-戊醇於CS<sub>2</sub>系統單雙體自結合系統的  $\frac{A_d}{A_m^2}$  對 [B]<sub>0</sub>做圖。其四組溫度分別為:(-◆-) 283 K,(-○-) 298 K, (-■-) 313 K,(-□-) 328 K

142

圖 3.61. 3-乙基-2-甲基-3-戊醇於CS<sub>2</sub>系統之van't Hoff plot。其中平衡常 數數據分別來自不同溫度下的單體K值(一●一)與雙體K值 (...○...)

143

圖 3.62. 3-乙基-2-甲基-3-戊醇於CS<sub>2</sub>系統之單體吸收面積A<sub>m</sub>對濃度 [B]<sub>0</sub>做圖。四組溫度分別為:(一●一) 283 K, (一○一) 298 K, (一■一) 313 K, (一□一) 328 K。理論線則可由式 3-3A-(IV) 求得

144

<b> </b>	3-乙基-2-甲基-3-戊醇於CS <sub>2</sub> 系統之雙體吸收面積A <sub>d</sub> 對濃度	
	[B] <sub>0</sub> 做圖。四組溫度分別為:(-●-) 283 K, (-○-) 298 K,	
	(-■-) 313 K, (-□-) 328 K。理論線則可由式 3-3A-(V)得	145
圖 3.64.	3-乙基-2-甲基-3-戊醇於CCl4系統在 328 K溫度時所測得之OH	
	基的IR光譜圖。濃度由下到上: 0.03615 mol L <sup>-1</sup> , 0.0506 mol L <sup>-1</sup> ,	
	$0.05827~\text{mol}~\text{L}^{\text{-1}},0.07405~\text{mol}~\text{L}^{\text{-1}},\text{and}~0.08903~\text{mol}~\text{L}^{\text{-1}}$	151
圖 3.65.	3-乙基-2-甲基-3-戊醇於n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> 系統在 328 K,濃度為 0.05827	
	mol L <sup>-1</sup> 時所做之OH基校正曲線	152
圖 3.66.	3-乙基-2-甲基-3-戊醇於n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> 系統在 283 K,濃度為 0.1123	
	mol L <sup>-1</sup> 時所做之OH基校正曲線	153
圖 3.67.	3-乙基-2-甲基-3-戊醇於n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> 系統各溫度下的單體位移v <sub>OH</sub>	
	對 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖。其中 $D$ 為正辛烷的介電常數	154
圖 3.68.	$3-$ 乙基- $2-$ 甲基- $3-$ 戊醇於正辛烷系統單雙體自結合系統的 $\frac{A_d}{A_m^2}$	
	對[B] <sub>0</sub> 做圖。其四組溫度分別為:(-●-)283 K,(-●-)298	
	$K, (- \blacksquare -) 313 K, (- \Box -) 328 K$	155
圖 3.69.	3-乙基-2-甲基-3-戊醇於正辛烷系統之 van't Hoff plot。其中平	
	衡常數的數據分別來自不同溫度下的單體 K 值(-●-)與雙	
	體 К 值(●)	156
圖 3.70.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於四種溶劑系統的單體位移對	163

 $\frac{D-1}{2D+1}$ 作圖。其中●:CCl<sub>4</sub>, ○:CS<sub>2</sub>, □:C2Cl<sub>4</sub>, ■:n-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>

圖 3.71. 3-乙基-2-甲基-3-戊醇於四種溶劑系統的單體位移對  $\frac{D-1}{2D+1}$  作

圖。其中●:CCl<sub>4</sub>, ○:CS<sub>2</sub>, □:C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, ■:n-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>

164



## 表目錄

表 1.1.	一些酸類於氣態時的表態(apparent)分子量	3
表 1.2.	道爾吞常數	4
表 3.1.	在不同溫度下,2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇在四氯甲烷中於各	
	種濃度時的單、雙體吸收位置、吸收面積與半高寬	44
表 3.2.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於CCl4系統中,在不同溫度下所求得	
	之單體吸收係數 $\epsilon_m$ 、雙體吸收係數 $\epsilon_d$ 及平衡常數 $K$ ,以及從單	
	體吸收峰與雙體吸收峰所求出之反應熵ΔH°和反應焓ΔS°	46
表 3.3.	在不同溫度下,2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇在CS₂中於各種濃度	
	時的單、雙體吸收位置、吸收面積與半高寬	59
表 3.4.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於CS <sub>2</sub> 系統中,在不同溫度下所求得	
	之單體吸收係數 $\epsilon_m$ 、雙體吸收係數 $\epsilon_d$ 及平衡常數 $K$ ,以及從單	
	體吸收峰與雙體吸收峰所求出之反應熵ΔH°和反應焓ΔS°	61
表 3.5.	在不同溫度下,2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇在正辛烷中於各種	
	濃度時的單、雙體吸收位置、吸收面積與半高寬	74
表 3.6.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於正辛烷系統中,在不同溫度下所	
	求得之單體吸收係數 $\epsilon_m$ 、雙體吸收係數 $\epsilon_d$ 及平衡常數 $K$ ,以及	
	從單體吸收峰與雙體吸收峰所求出之反應熵ΔH°和反應焓ΔS°	76
表 3.7.	在不同溫度下,2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇在C <sub>2</sub> C1 <sub>4</sub> 中於各種濃	89

度時的單	,	雙體吸收价	罟	•	吸收面積與半高質	窅
12 WI DY #	-	7 11 1X 1X 11L	Ħ	-		氘

表 3.8.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於C2C14系統中,在不同溫度下所求	
	得之單體吸收係數 $\epsilon_m$ 、雙體吸收係數 $\epsilon_d$ 及平衡常數 $K$ ,以及從	
	單體吸收峰與雙體吸收峰所求出之反應熵ΔH°和反應焓ΔS°	91
表 3.9.	在不同溫度下,3-乙基-2-甲基-3-戊醇在C2C14中於各種濃度時	
	的單、雙體吸收位置、吸收面積與半高寬	104
表 3.10.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於℃℃14系統中,在不同溫度下所求	
	得之單體吸收係數 $\epsilon_m$ 、雙體吸收係數 $\epsilon_d$ 及平衡常數 $K$ ,以及從	
	單體吸收峰與雙體吸收峰所求出之反應熵ΔH°和反應焓ΔS°	106
表 3.11.	在不同溫度下,3-乙基-2-甲基-3-戊醇在CC14中於各種濃度時	
	的單、雙體吸收位置、吸收面積與半高寬	119
表 3.12.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於CC14系統中,在不同溫度下所求得	
	之單體吸收係數 $\epsilon_m$ 、雙體吸收係數 $\epsilon_d$ 及平衡常數 $K$ ,以及從單	
	體吸收峰與雙體吸收峰所求出之反應熵ΔH°和反應焓ΔS°	121
表 3.13.	在不同溫度下,3-乙基-2-甲基-3-戊醇在CS2中於各種濃度時的	
	單、雙體吸收位置、吸收面積與半高寬	134
表 3.14.	2,2-二甲基-3-乙基-3-戊醇於CS2系統中,在不同溫度下所求得	
	之單體吸收係數 $\epsilon_m$ 、雙體吸收係數 $\epsilon_d$ 及平衡常數 $K$ ,以及從單	
	體吸收峰與雙體吸收峰所求出之反應熵ΔH°和反應焓ΔS°	136

表 3.15.	在不同溫度下,3-乙基-2-甲基-3-戊醇在正辛烷中於各種濃度	
	時的單、雙體吸收位置、吸收面積與半高寬	148
表 3.16.	3-乙基-2-甲基-3-戊醇於正辛烷系統中,在不同溫度下所求得	
	之單體吸收係數 $\epsilon_m$ 、雙體吸收係數 $\epsilon_d$ 及平衡常數 $K$ ,以及從單	
	體吸收峰與雙體吸收峰所求出之反應熵ΔH°和反應焓ΔS°	150
表 3.17.	關於含有立體障礙的醇類之物裡性質文獻與本實驗的綜合比	
	較	165

