

## 溶度積之測定

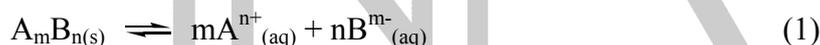
- 國立臺灣大學化學系，普通化學實驗，國立臺灣大學出版中心：台北，民國 105 年。
- 版權所有，若需轉載請先徵得同意；疏漏之處，敬請指正。
- 臺大化學系普化教學組林哲仁助教、余瑞琳講師、張馨云助教（2016.11.02）。

一、目的：測定不同溫度下醋酸銀（ $\text{CH}_3\text{COOAg}$ ）的溶度積。

二、實驗技能：學習刻度吸量管與電磁加熱攪拌器的使用、重力過濾及滴定等實驗技能。

三、原理：

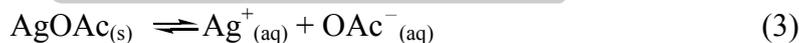
當過量的微溶鹽加入水中時，固體鹽和溶解於水中的離子會達到平衡：



$$K_{\text{sp}} = [\text{A}^{n+}]^m [\text{B}^{m-}]^n \quad (2)$$

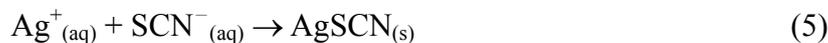
在定溫下， $K_{\text{sp}}$  為定值，謂之溶度積（solubility product），而此時的溶液，稱做該鹽的飽和溶液。當我們將含有兩種離子之溶液混合在一起時，若混合液中的離子濃度太大，使得離子積  $Q > K_{\text{sp}}$ （ $Q$ ，ion product， $Q = [\text{A}^{n+}]_o^m [\text{B}^{m-}]_o^n$ ），這時陽離子與陰離子就會結合而產生沉澱。有時候即使離子濃度夠大，且由  $K_{\text{sp}}$  判斷應該會有沉澱生成但不一定產生沉澱，此種現象稱之為過飽和（supersaturated）。如果發生過飽和的現象，可攪拌溶液或用玻棒輕刮容器的內部，都能促進沉澱的生成。

測定  $K_{\text{sp}}$  的方法很多，例如利用電化學電位的測定、導電度的測定、光譜定量分析等等，都是常用的方法。本實驗以沉澱滴定法測定醋酸銀（ $\text{CH}_3\text{COOAg}$ ，簡記為  $\text{AgOAc}$ ）的  $K_{\text{sp}}$ ：



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{OAc}^-] \quad (4)$$

若能測定出飽和溶液中  $\text{Ag}^+$  及  $\text{OAc}^-$  的濃度即可求出  $K_{\text{sp}}$ 。定量的方法如下：量取已知濃度及定體積的硝酸銀（ $\text{AgNO}_3$ ）與醋酸鈉（ $\text{CH}_3\text{COONa}$ ）溶液，混合使產生  $\text{AgOAc}$  沉澱，此時溶液為飽和  $\text{AgOAc}$  溶液；過濾後濾液中銀離子的濃度，以  $\text{Fe}^{3+}$  為指示劑，標準濃度  $\text{KSCN}$  溶液進行滴定， $\text{Ag}^+$  和  $\text{SCN}^-$  生成溶解度極低之  $\text{AgSCN}$  白色沉澱：



當達當量點（equivalence point）時，微量過多的一滴  $\text{SCN}^-$  和  $\text{Fe}^{3+}$  生成  $\text{FeSCN}^{2+}$  紅色錯離子，表示達到滴定終點（end point）：



利用此滴定法（稱伏哈德法，Volhard method）可測得  $\text{Ag}^{+}$  濃度；醋酸根離子濃度則使用化學計量的方法計算求得。

定溫下微溶鹽之  $K_{\text{sp}}$  為定值，不受各離子濃度的改變或溶液 pH 值之變化所影響，但溫度改變則會影響  $K_{\text{sp}}$  值。大部分物質之  $K_{\text{sp}}$  隨溫度升高而增大，主要是因溫度升高可以提供熱量，用以打破沉澱晶格而增加溶解度；例如  $\text{PbCl}_{2(\text{s})}$  及  $\text{Ag}_2\text{SO}_{4(\text{s})}$  可溶於熱水中。本實驗將測定醋酸銀於不同溫度下之  $K_{\text{sp}}$  值加以比較。

四、儀器與材料：電磁加熱攪拌器、磁攪拌子、滴定管（25 mL）、刻度吸量管（10 mL）、安全吸球、錐形瓶（125 mL，4 個）、燒杯（100 mL，4 個）、溫度計、保麗龍冰浴杯、漏斗、濾紙、鐵環、乳膠手套。

五、藥品：0.17 M 鐵指示劑：鐵明礬（ $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）溶於 6 M  $\text{HNO}_3$ 、0.050 M 硫氰化鉀（KSCN）、0.20 M 硝酸銀（ $\text{AgNO}_3$ ）、0.30 M 醋酸鈉（ $\text{CH}_3\text{COONa}$ ）。

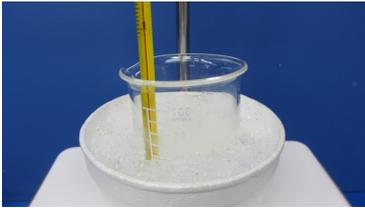
六、實驗流程：

取硝酸銀及醋酸鈉溶液攪拌 20 分鐘（室溫/冰浴各一） → 重力過濾 → 取定量飽和濾液進行滴定 → 滴定至終點 → 計算  $[\text{Ag}^{+}]$ 、 $[\text{OAc}^{-}]$  及  $K_{\text{sp}}$

七、實驗步驟：

步驟	示範
1. 洗淨烘乾 4 個 100 mL 燒杯及 2 個漏斗備用。	
2. 精確量取 10.0 mL 之 0.20 M $\text{AgNO}_3$ 與 15.0 mL 之 0.30 M $\text{NaOAc}$ 溶液置於 100 mL 燒杯中，以電磁加熱攪拌器混合攪拌約 20 分鐘，並測量混合溶液的溫度。 註：電磁加熱攪拌器之操作參考實驗技能與示範影片。	

3.	<p>以鐵環固定漏斗，重力過濾去除 <math>\text{AgOAc}</math> 沈澱，所得濾液即為 <math>\text{AgOAc}</math> 飽和溶液。</p> <p>註 1：重力過濾，參考實驗技能與示範影片。</p> <p>註 2：此步驟之濾紙不得以蒸餾水潤濕，以免稀釋溶液濃度。</p>	
4.	<p>使用安全吸球及刻度吸量管吸取少量飽和 <math>\text{AgOAc}</math> 溶液，潤洗吸量管 1~2 次，再準確量取 5.0 mL 的 <math>\text{AgOAc}</math> 飽和溶液置於洗淨之錐形瓶中，加入 1 mL 的 <math>\text{Fe}^{3+}</math> 指示劑，進行預滴定。</p> <p>註：以水練習安全吸球及刻度吸量管之使用，其操作參考實驗技能與示範影片。</p>	
5.	<p>洗淨一支 25 mL 滴定管，以約 5 mL 之 0.050 M <math>\text{KSCN}</math> 標準濃度溶液潤洗 2 次後再裝滿之，調整並排除滴定管中之氣泡後，讀記溶液之初體積 (<math>V_i</math>) 至 0.01 mL。</p> <p>註 1：以洗淨烘乾放冷後之 100 mL 燒杯裝取約 50 mL 之 <math>\text{KSCN}</math> 待用，以節約用藥。</p> <p>註 2：整支滴定管均應充滿溶液不可有氣泡，其操作參考實驗技能與示範影片。</p>	
6.	<p>以 0.050 M 之 <math>\text{KSCN}</math> 溶液進行滴定，可觀察到瓶中出现 <math>\text{AgSCN}</math> 白色沈澱，繼續滴到溶液變橙紅色 (<math>\text{FeSCN}^{2+}</math>) 且搖晃 15 秒不褪色即滴定終點，記錄滴定終體積 (<math>V_f</math>) 至 0.01 mL。以此預滴定體積估計下步驟精確滴定时所需之 <math>\text{KSCN}</math> 滴定量。</p>	
7.	<p>使用安全吸球及刻度吸量管精確量取 10.0 mL 之 <math>\text{AgOAc}</math> 飽和溶液置於乾淨錐形瓶中，加入 1 mL 的 <math>\text{Fe}^{3+}</math> 指示劑，進行精確滴定。</p>	

8.	<p>重複實驗步驟 2、3，但將混合溶液置於冰浴中攪拌，同時測量混合溶液之平衡溫度；攪拌 20 分鐘達溶解平衡後儘快過濾之。</p> <p>註 1：盛裝混合溶液之燒杯須充分浸入於足量的冰浴中以確保低溫。</p> <p>註 2：過濾時尚未濾完之剩餘溶液應保持在冰浴系統中，以避免溫度升高致 <math>\text{AgOAc}</math> 沉澱溶解、<math>\text{Ag}^+</math> 濃度改變。</p>	 
9.	<p>所得濾液依實驗步驟 4~7，測定低溫下 <math>\text{AgOAc}</math> 飽和溶液之 <math>\text{KSCN}</math> 滴定用量。</p>	
10.	<p>本實驗之廢液及沉澱中均含貴重金屬 <math>\text{Ag}</math>，應收集後再倒入指定之廢液回收桶中。</p>	

#### 八、參考資料：

1. Skoog, D. A.; West, D. M. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 3rd ed.; Holt, Rinehart & Winston, Inc.: New York, 1976; pp180-181.
2. Harris, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*, 5th ed.; W. H. Freeman and Company: New York, 1999; p 164.