

溶度積之測定

- 國立臺灣大學化學系，大學普通化學實驗第 16 版，國立臺灣大學化學系：台北，民國 113 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、張馨云助教（2016.11.02）、佘瑞琳講師（2024.09）。

一、目的：測定不同溫度下醋酸銀（ CH_3COOAg ）的溶度積。

二、實驗技能：學習刻度吸量管與加熱攪拌器的使用、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：



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

在定溫下， K_{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 $Q > K_{sp}$ （ Q ，ion product， $Q = [A^{n+}]_o^m [B^{m-}]_o^n$ ），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_{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。

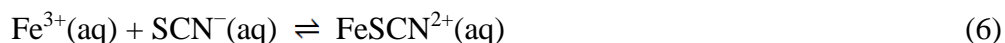
測定 K_{sp} 的方法很多，例如利用電化學電位的測定、導電度的測定、光譜定量分析等等，都是常用的方法。本實驗以沉澱滴定法測定醋酸銀（ CH_3COOAg ，簡記為 AgOAc ）的 K_{sp} ：



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

若能測定出飽和溶液中 Ag^+ 及 OAc^- 的濃度即可求出 K_{sp} 。定量的方法如下：量取已知濃度及定體積的硝酸銀（ AgNO_3 ）與醋酸鈉（ CH_3COONa ）溶液，混合使產生 AgOAc 沉澱，此時溶液為飽和 AgOAc 溶液；過濾後濾液中銀離子的濃度，以 Fe^{3+} 為指示劑，標準濃度 KSCN 溶液進行滴定， Ag^+ 和 SCN^- 生成溶解度極低之 AgSCN 白色沉澱（式 5）

當達當量點 (equivalence point) 時，微量過多的一滴 SCN^- 和 Fe^{3+} 生成 FeSCN^{2+} 紅色錯離子，表示達到滴定終點 (end point)，如式 6。



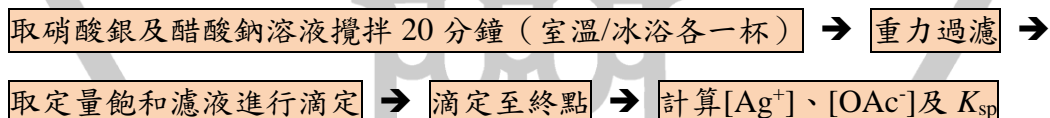
利用此滴定法 (稱伏哈德法, Volhard method) 可測得 Ag^+ 濃度；醋酸根離子濃度則使用化學計量的方法計算求得。

定溫下微溶鹽之 K_{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_{sp} 值。本實驗將測定醋酸銀於不同溫度下之 K_{sp} 值加以比較。



四、儀器與材料：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 HNO_3 、0.050 M 硫氰化鉀 (KSCN)、0.20 M 硝酸銀 (AgNO_3)、0.30 M 醋酸鈉 (CH_3COONa)。

六、實驗流程：



七、實驗步驟：

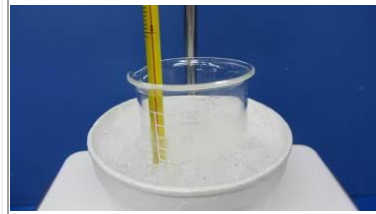
步驟	圖例
(一) 室溫下醋酸銀之 K_{sp}	
1. 洗淨烘乾 4 個 100 mL 燒杯及 2 個大漏斗備用。	
2. 精確量取 10.0 mL 之 0.10 M AgNO_3 與 15.0 mL 之 0.30 M NaOAc 溶液置於 100 mL 燒杯中，以攪拌器攪拌溶液約 15 分鐘，並測量混合溶液的溫度。	

3.	<p>以鐵環固定漏斗，重力過濾去除 AgOAc 沉澱，所得濾液即為 AgOAc 飽和溶液。</p> <p>註：此步驟之濾紙不得以去離子水潤濕，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 AgOAc 溶液，潤洗吸量管 1~2 次，再精確量取 5.0 mL AgOAc 飽和溶液置於錐形瓶中，加入 1 mL Fe^{3+} 指示劑，進行預滴定。</p>	
5.	<p>洗淨一支 25 mL 滴定管，以約 5 mL 之 0.020 M KSCN 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 (V_i) 至 0.01 mL。</p> <p>註 1：以洗淨烘乾放冷後之 100 mL 燒杯裝取約 30 mL 之 KSCN 待用。</p> <p>註 2：整支滴定管均應充滿溶液，不可有氣泡。</p>	
6.	<p>以 0.020 M 之 KSCN 溶液進行滴定，可觀察到瓶中出现 AgSCN 白色沉澱，繼續滴到溶液變橙紅色 (FeSCN^{2+}) 且搖晃 15 秒不褪色即滴定終點，記錄滴定終體積 (V_f) 至 0.01 mL。以此預滴定體積估計下一步驟精確滴定时所需之滴定量。</p>	 <p>左：未達當量點 中：滴定終點 右：滴定過量</p>
7.	<p>使用安全吸球及刻度吸量管精確量取 10.0 mL 之 AgOAc 飽和溶液置於乾淨錐形瓶中，加入 1 mL 的 Fe^{3+} 指示劑，進行精確滴定。</p>	

(二) 低溫下醋酸銀之 K_{sp}

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 15 分鐘達溶解平衡後儘快過濾之。

8. 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。
註 2：過濾時尚未濾完之剩餘溶液應保持在冰浴系統中，以避免溫度升高導致 AgOAc 沉澱溶解、 Ag^+ 濃度改變。



9. 所得濾液依實驗步驟 4~7，測定低溫下 AgOAc 飽和溶液之 0.020 M KSCN 滴定用量。



10. (1) 本實驗之廢液及沉澱中均含貴重金屬 Ag ，應收集後再倒入指定之廢液回收桶中。
(2) 燒杯及錐形瓶等玻璃器皿均應用清潔劑及毛刷刷洗乾淨。

