

## Chapter

# 16

# 反應速率與平衡的測定

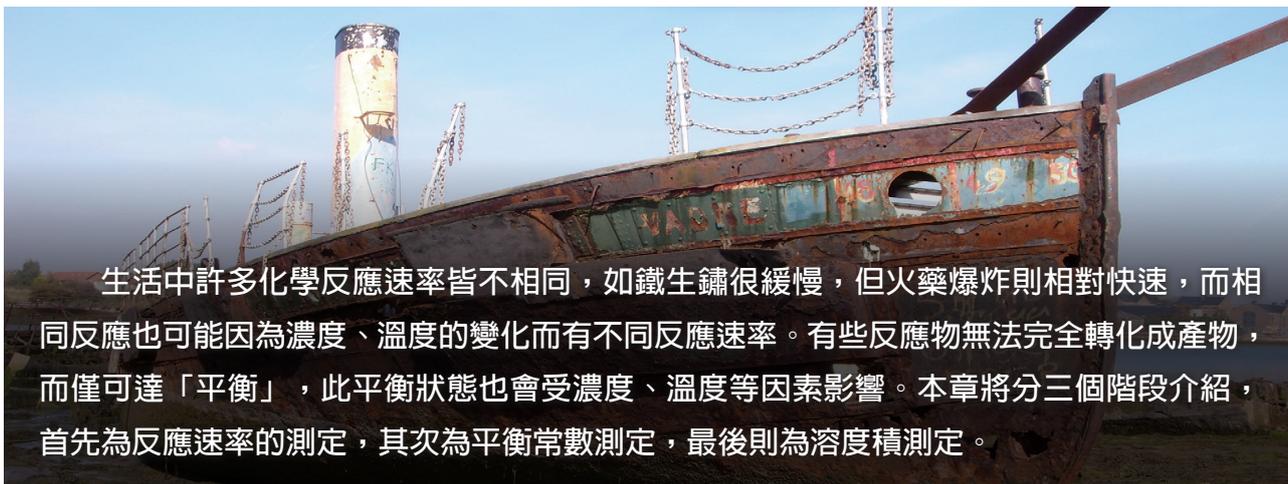
## 學習目標

1. 認識反應速率與測定方法。
2. 了解反應物的濃度與溫度對反應速率之影響。
3. 認識可逆反應與化學平衡。
4. 認識平衡常數與測定方法。
5. 了解濃度與溫度對平衡的影響。
6. 認識溶度積與測定方法。

授課節數 12

## 本章綱要

- 16-1 理論基礎
  1. 反應速率測定 ( 濃度與溫度的影響 )
  2. 平衡常數測定 ( 濃度與溫度的影響 )
  3. 溶度積測定 ( 如：草酸鎂 )
- 16-2 實習活動 I - 反應速率測定
- 16-3 實習活動 II - 平衡常數測定
- 16-4 實習活動 III - 溶度積測定



生活中許多化學反應速率皆不相同，如鐵生鏽很緩慢，但火藥爆炸則相對快速，而相同反應也可能因為濃度、溫度的變化而有不同反應速率。有些反應物無法完全轉化成產物，而僅可達「平衡」，此平衡狀態也會受濃度、溫度等因素影響。本章將分三個階段介紹，首先為反應速率的測定，其次為平衡常數測定，最後則為溶度積測定。

## 16-1 理論基礎

### ☛ 反應速率測定 (濃度與溫度的影響)

#### 一、反應速率

化學反應的進行過程中，反應物濃度會逐漸減少，產物濃度則逐漸增加，反應速率 (rate of reaction) 即指單位時間內，反應物濃度的減少量或產物濃度的增加量，可以公式 16-1 表示。

$$\text{反應速率} = \frac{\text{反應物消耗量}}{\text{反應時間}} = \frac{\text{產物生成量}}{\text{反應時間}} \quad \text{公式 16-1}$$

若有一反應「 $aA + bB \rightarrow cC + dD$ 」，則反應速率可以公式 16-2 表示。因為反應速率恆為正值，故在反應物的消耗量前面加上負號。通常觀察反應速率，可選擇有明顯變化的物質觀測，如顏色、沉澱量、酸鹼度等。

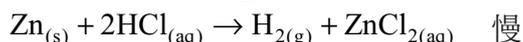
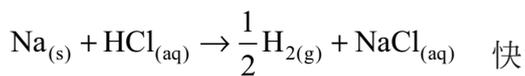
$$\begin{aligned} R_A &= \frac{-\Delta[A]}{\Delta t} && \Delta t: \text{反應經過時間} \\ R_B &= \frac{-\Delta[B]}{\Delta t} && R_A、R_B、R_C、R_D: A、B、C、D \text{ 之反應速率} \\ R_C &= \frac{\Delta[C]}{\Delta t} && \Delta[A]、\Delta[B]: \text{反應物濃度變化} \\ R_D &= \frac{\Delta[D]}{\Delta t} && \Delta[C]、\Delta[D]: \text{產物濃度變化} \\ &&& a、b、c、d: \text{反應式之係數} \end{aligned} \quad \text{公式 16-2}$$

$$\frac{1}{a}R_A = \frac{1}{b}R_B = \frac{1}{c}R_C = \frac{1}{d}R_D$$

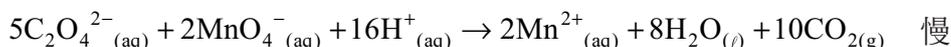
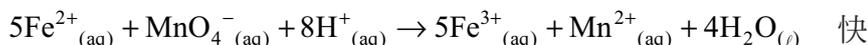
#### 二、影響反應速率的因素

##### 1. 反應物的本性

(1) 反應物活性愈大，反應速率愈快。如鹽酸與鋅或鈉反應，由於鈉的氧化電位較大，故產生氣泡速度較快，反應式如下。



- (2) 鍵的破壞與生成愈少，反應速率愈快，如過錳酸根離子與鐵離子或草酸根離子反應，由於草酸根離子破壞鍵數較多，故反應較慢。



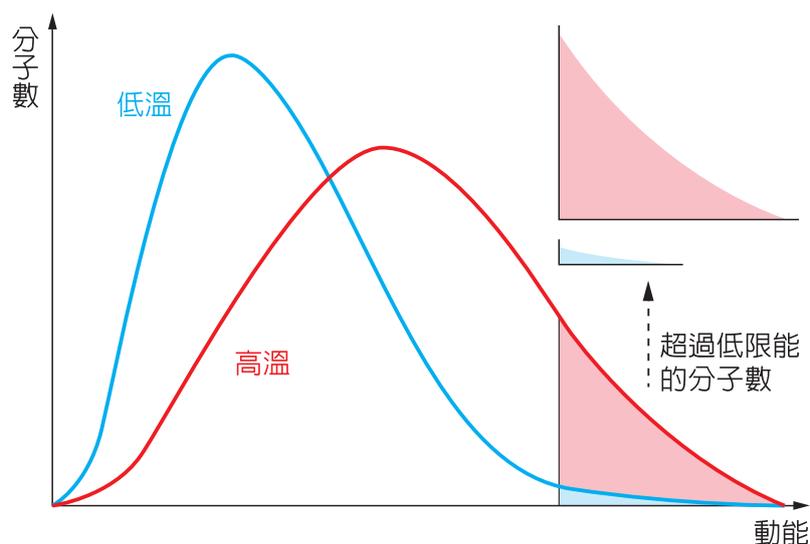
- (3) 常溫下的氧化反應不易進行，反應速率慢。

## 2. 濃度與壓力

- (1) 依碰撞學說而言，反應物濃度愈高，粒子碰撞頻率愈大，故反應速率愈快。
- (2) 可增加溶質量或溶劑以改變其濃度。
- (3) 若為氣體，由於其具有可壓縮性，故可調整體積改變其壓力。

## 3. 溫度

- (1) 溫度升高，使具高動能的分子數增加，故超過低限能的分子數變多（如圖 16-1 所示），有效碰撞頻率增加，反應速率變快。

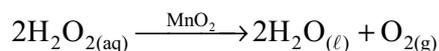


▲圖 16-1 溫度與分子動能的關係

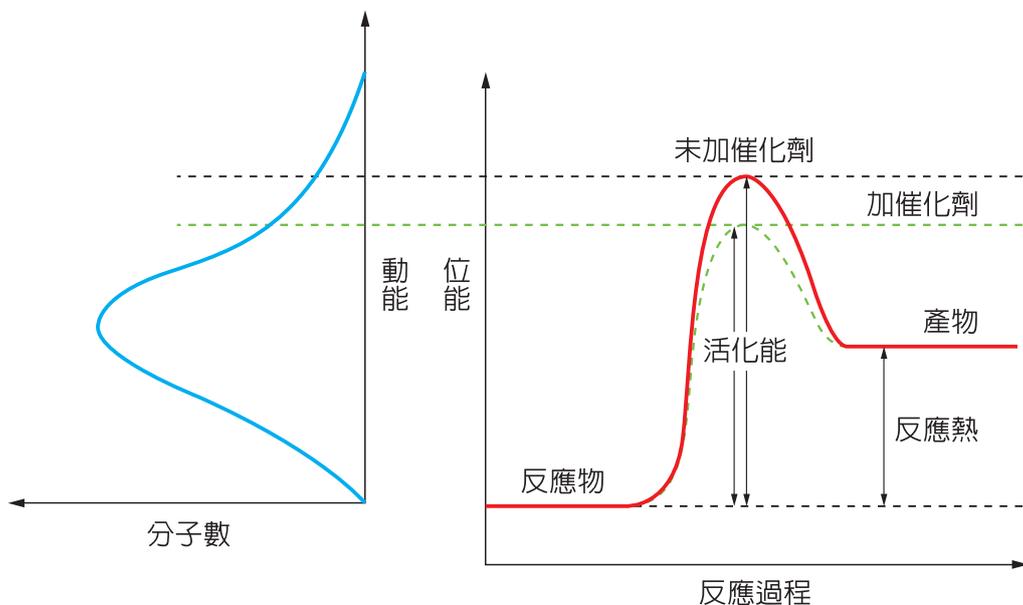
- (2) 溫度升高，無論吸熱或放熱反應，其反應速率皆加快。

- (3) 溫度升高可使反應速率提升的主要原因為碰撞強度增加、次要原因為碰撞頻率增加。

4. 催化劑 (catalyst)：參與反應以提高反應速率，但反應前後質量不改變的物質，如二氧化錳加入過氧化氫水溶液（俗稱雙氧水）中，可立刻分解產生氧氣，反應式如下。



- (1) 催化劑可改變反應途徑以降低反應的活化能，將圖 16-1 與反應過程的位能變化對照（如圖 16-2 所示），超過低限能的分子數增加，故反應速率增加。

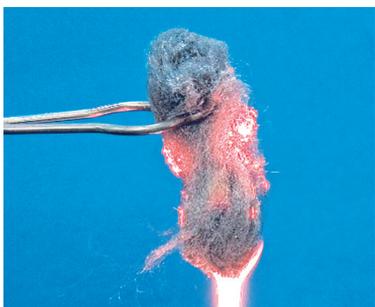


▲圖 16-2 活化能變化

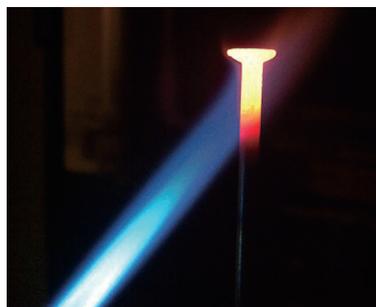
## (2) 催化劑對反應的影響

- ① 可改變反應速率、反應機構、活化能、反應途徑、反應級數、速率常數、有效碰撞頻率及達平衡所需時間。
- ② 不改變反應熱、分子動能、平衡狀態、平衡常數與產量。

5. 接觸面積：在非勻相反應中，可以增加接觸面積，使碰撞機率增加，反應速率變快（圖 16-3、16-4），故燃燒木炭時，將其敲成碎片，較容易燃燒。



▲圖 16-3 鋼絲絨表面積大，容易氧化燃燒



▲圖 16-4 鐵釘表面積小，不容易燃燒，僅被火焰燒紅

6. 光催化作用：有些反應可在光的照射下快速反應，如二氧化鈦可在光照下除去水中污染物。

### 三、反應速率定律

增加反應物濃度可使反應速率增加，反應速率與濃度間的數學關係式稱為速率方程式，如公式 16-3。

$$R = k[A]^m[B]^n$$

R：反應速率

k：反應速率常數

[A]、[B]：反應物濃度

m、n：反應級數

公式 16-3

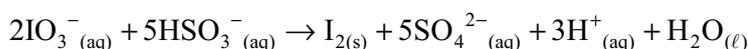
反應物濃度上之指數 (m,n) 為**反應級數 (reaction order)**，對 A 而言為 m 級、對 B 而言為 n 級，故總反應為「m + n」級。反應級數須由實驗決定，與反應式係數無關。反應速率常數受物質本性、溫度、催化劑影響。

## 四、時鐘反應

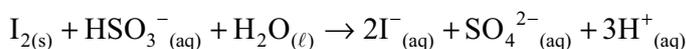
本實驗會將反應物混合後開始計時，待反應完全作用而產生明顯變化，如變色或析出沉澱時再記錄時間以推得反應速率，可參考 29 頁之實習活動 I - 反應速率測定 ( 濃度與溫度的影響 )。實驗分兩部分進行，以分別探討溫度與濃度對反應速率的影響。首先為溫度固定下，改變特定反應物濃度，而其他反應物濃度固定，以觀察濃度對反應速率的影響；另一部分則為濃度固定下，改變反應溫度，以觀察溫度對反應速率的影響。

本實驗將利用碘酸鉀與亞硫酸氫鈉的快速反應，由其明顯變色現象顯示亞硫酸氫根離子已消耗完畢，故可由反應時間求得反應速率，此稱為**時鐘反應 (clock reaction)**，詳細反應步驟介紹如下。

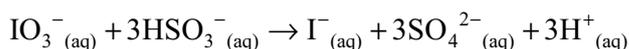
1. 首先以碘酸根 ( $\text{IO}_3^-$ ) 與亞硫酸氫根離子 ( $\text{HSO}_3^-$ ) 反應，反應式如下。



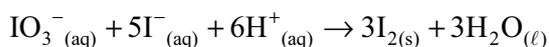
2. 但是  $\text{HSO}_3^-$  與碘 ( $\text{I}_2$ ) 反應非常快，反應式如下。



3. 故只要  $\text{HSO}_3^-$  存在， $\text{IO}_3^-$  與  $\text{HSO}_3^-$  的淨反應可以下式表示。



4. 當溶液中  $\text{HSO}_3^-$  完全耗盡後，所生成的碘離子 ( $\text{I}^-$ ) 將與過量的  $\text{IO}_3^-$  作用生成  $\text{I}_2$ ，反應式如下。



5. 碘和澱粉可形成藍色錯合物，故當出現深藍色時，即表示  $\text{HSO}_3^-$  已作用完，可判斷反應已完成。

## 平衡常數測定 ( 濃度與溫度的影響 )

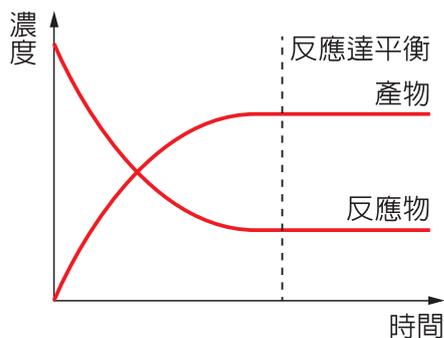
### 一、可逆反應

幾乎所有化學反應，除發生反應物相互作用產生生成物的正反應外，亦可發生生成物相互作用產生原反應物的逆反應。這種正、逆反應可同時進行的反應即稱為**可逆反應 (reversible reaction)**，通常反應式中，以雙向箭頭 ( $\rightleftharpoons$ ) 表示。

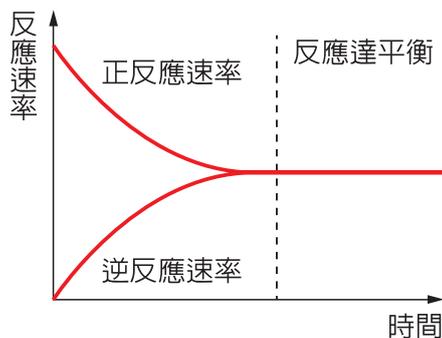
### 二、化學平衡

定溫下，在密閉系統的可逆反應中，當正反應與逆反應速率相等時，反應即達平衡狀態，稱為**化學平衡 (chemical equilibrium)**。達平衡狀態時以巨觀來看，系統顏色、壓力、濃度、密度等性質皆保持固定，不再隨時間而改變 ( 如圖 16-5 所示 )。

微觀來看，達平衡時，正、逆反應仍繼續在進行，兩者反應速率相等。如圖 16-6 所示，隨著時間增加，反應物逐漸減少，故正反應速率漸小；相對的產物漸增，使逆反應速率漸大，最後當兩者相等時，即達化學平衡，故化學平衡是一種動態平衡，如溶解平衡、相平衡等皆為一種動態平衡。



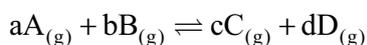
▲ 圖 16-5 物質濃度與時間的關係圖



▲ 圖 16-6 正、逆反應速率與時間的關係圖

### 三、平衡常數

某個反應式如下，當達平衡時，各生成物濃度的係數次方相乘積除以反應物濃度的係數次方相乘積，所得的商為一常數，稱為平衡常數，而平衡常數與平衡時濃度之定量關係式稱為平衡常數式，如公式 16-4。



$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

K：平衡常數

[A]、[B]、[C]、[D]：各物質之平衡濃度

a、b、c、d：係數

公式 16-4

#### 1. 種類

##### (1) 濃度平衡常數

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$K_C$ ：濃度平衡常數

[A]、[B]、[C]、[D]：各物質之平衡濃度

a、b、c、d：係數

公式 16-5

#### 例題

##### 01

已知氮和氫製造氨的反應式如下， $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ ，若達平衡狀態時之各成分濃度為  $[N_2] = 1.3 \text{ M}$ 、 $[H_2] = 0.8 \text{ M}$ 、 $[NH_3] = 0.2 \text{ M}$ ，則此反應之平衡常數為多少？

$$\text{解 } K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{0.2^2}{1.3 \times 0.8^3} = 6 \times 10^{-2}$$

##### (2) 分壓平衡常數

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

$K_P$ ：分壓平衡常數

$P_A$ 、 $P_B$ 、 $P_C$ 、 $P_D$ ：各氣體物質之平衡分壓

a、b、c、d：係數

公式 16-6

## 例題

## 02

$\text{NO}_2$  於密閉容器中發生反應： $2\text{NO}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$ 。已知達平衡時，氣體中  $\text{NO}_2$  與  $\text{NO}$  的莫耳分率各為 0.4，總壓為 2 atm，則  $K_p$  為多少？

解 達平衡時莫耳分率：

$$y_{\text{NO}_2} = 0.4, \quad y_{\text{NO}} = 0.4, \quad y_{\text{O}_2} = 1 - 0.4 - 0.4 = 0.2$$

達平衡時各成分分壓：

$$P_{\text{NO}_2} = P_t \times y_{\text{NO}_2} = 2 \times 0.4 = 0.8$$

$$P_{\text{NO}} = P_t \times y_{\text{NO}} = 2 \times 0.4 = 0.8$$

$$P_{\text{O}_2} = P_t \times y_{\text{O}_2} = 2 \times 0.2 = 0.4$$

$$\therefore K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2 \times P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2} = \frac{0.8^2 \times 0.4}{0.8^2} = 0.4 \text{ atm}$$

### (3) 濃度平衡常數與分壓平衡常數關係

$K_p$ ：分壓平衡常數

$K_c$ ：濃度平衡常數

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad R: \text{理想氣體常數} \left[ 0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \quad \text{公式 16-7}$$

T：溫度 [K]

$\Delta n$ ：反應前後的氣體係數變化 = (c + d) - (a + b)

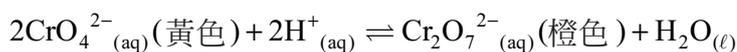
- 平衡常數愈大，表示反應愈完全，可得產物量愈多，即剩下之反應物濃度低、產物濃度高；反之，若平衡常數愈小，表示該反應愈不完全，且不容易進行正向反應，故當到達平衡時，所剩下的反應物濃度較高，而生成物濃度低。
- 平衡常數僅受溫度、本性影響，與濃度、壓力、催化劑無關。

## 四、勒沙特列原理

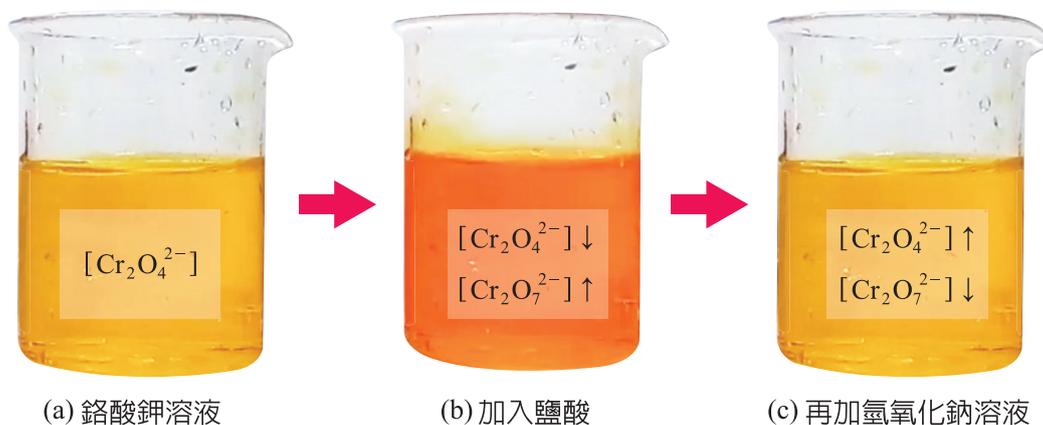
西元 1884 年，法國科學家勒沙特列 (H. L. Le Chatelier, 1850 ~ 1936) 提出在已達平衡的可逆反應中，加入可影響平衡的因素，如濃度、壓力、溫度等，會造成正、逆反應速率不同，此時反應會傾向抵消此影響因素的方向移動，以達新的平衡，此稱為勒沙特列原理 (Le Chatelier's principle)。

### 1. 濃度影響

- 當某物質濃度提高，可使其反應速率提高，故平衡向減少該物質濃度之方向移動；反之，降低某物質濃度，平衡向增加該物質濃度之方向移動。
- 以鉻酸根與二鉻酸根的反應說明濃度對平衡的影響，反應式如下。可以發現若在鉻酸鉀溶液中加入鹽酸，則溶液會從黃色變為橙色，若再加入氫氧化鈉則溶液又會再轉變為黃色 (如圖 16-7 所示)。



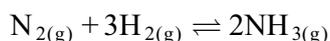
- ① 加入鹽酸後， $[\text{H}^+]$  提高，平衡向右移動以降低  $[\text{H}^+]$ ，故  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  降低、 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$  提高，溶液的橙色會加深。
- ② 加入氫氧化鈉後， $[\text{H}^+]$  降低，平衡向左移動以提高  $[\text{H}^+]$ ，故  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  增加、 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$  降低，溶液的黃色會加深。



▲圖 16-7 鉻酸鉀溶液的顏色變化

(3) 若為氣體，因其具有可壓縮性，故可調整體積改變其壓力。

- ① 壓力提高，氣態物質係數小者，其反應速率增加較少，故平衡向氣態物質總係數小的方向移動；反之，壓力降低，平衡向氣態物質總係數大的方向移動。
- ② 定溫定壓下加入鈍氣或其他不反應氣體：因加入額外氣體使容器內氣體分子數增加，但為維持定壓而體積膨脹，故各成分濃度降低。氣態物質總係數大者，其反應速率減慢較多，故平衡向氣態物質總係數大的方向移動。
- ③ 定溫定容下加入鈍氣或其他不反應氣體：因加入額外氣體使容器內氣體分子數增加，造成總壓變大，但各物系分壓未改變，故平衡不移動。
- ④ 以氨的合成反應為例，增加反應系統的壓力，平衡向氨的生成方向移動，使氨的產率提高，反應式如下。

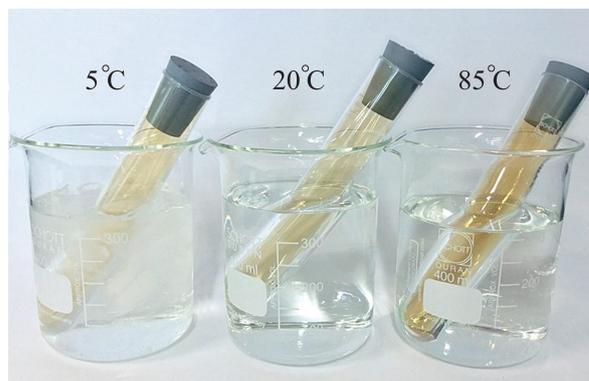


## 2. 溫度影響

(1) 溫度升高，平衡往吸熱方向移動；反之，降低溫度會使平衡往放熱方向移動。

(2) 無論吸熱反應或放熱反應，升高溫度皆使反應速率加快，可減少達平衡時間。

(3) 以二氧化氮與四氧化二氮的平衡反應為例，升高溫度可使平衡向左移動，故二氧化氮濃度增加、容器內氣體顏色變深 (圖 16-8)，反應式如下。



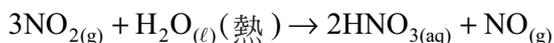
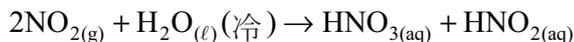
▲圖 16-8 不同溫度下中注有  $\text{NO}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}_4$  的三支試管



① 二氧化氮可利用銅與濃硝酸作用產生，反應式如下。

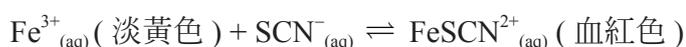


② 二氧化氮在常溫下無助燃性，溶於冷水生成硝酸與亞硝酸；溶於熱水則生成硝酸與一氧化氮，反應式如下。



3. 本實驗將分別觀察濃度、壓力與溫度對平衡的影響，可參考 36 頁之實習活動 II - 平衡常數測定 (濃度與溫度的影響)。

(1) 利用鐵離子與硫氰酸根離子結合生成血紅色硫氰酸鐵離子之平衡反應觀察濃度改變對於平衡的影響，反應式如下。



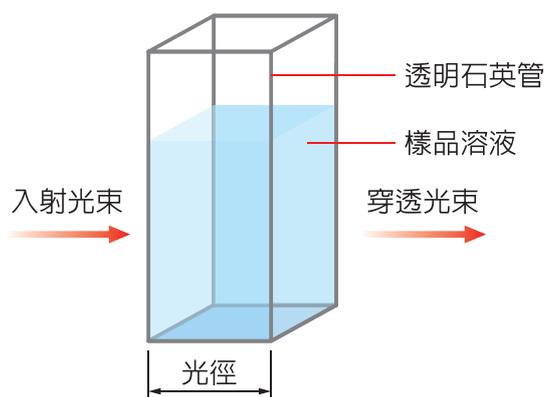
(2) 利用二氧化氮與四氧化二氮之平衡反應觀察壓力與溫度改變對於平衡的影響，反應式如下。



## 五、利用比色法求平衡常數

當光穿透樣品溶液時 (如圖 16-9 所示)，光的吸收度 (A) 與莫耳吸光係數 ( $\epsilon$ )、光徑長 (b)、濃度 (c) 三者均呈正比，此稱為朗伯 - 比爾定律 (Lambert-Beer law)，如公式 16-8。

當一束光線照射至樣品溶液時，部分光線會被樣品溶液吸收，剩下的光線則穿透樣品溶液，即原本光入射線強度為  $I_0$ ，穿透後的光線強度變為 I，此時光的透射率 (T) 即光穿透的比例，如公式 16-9。



▲ 圖 16-9 光穿透樣品溶液

$A = \epsilon \cdot b \cdot c$	A : 吸光度	公式 16-8
	$\epsilon$ : 莫耳吸光係數 [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]	
	b : 光穿過此樣品的路徑長 [cm]	
	c : 體積莫耳濃度 [M]	

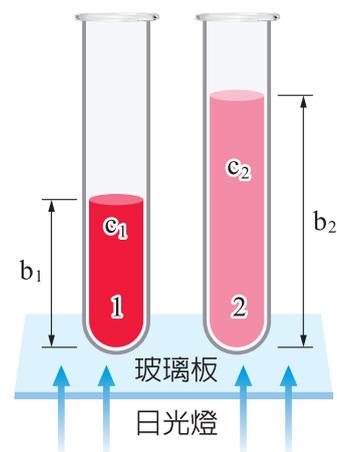
$T = \frac{I}{I_0}$	T : 透射率	公式 16-9
	I : 穿透光強度	
	$I_0$ : 入射光強度	

光的吸收度與光的透射率關係，如公式 16-10。

$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0}$	公式 16-10
-------------------------------------	----------

換句話說，管徑相同的試管，若有色溶液的濃度為最低時，通過溶液的光量應最大，即透射率最高，故算出之吸光度最低，所以可由光的透射率推算溶液濃度。

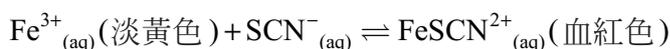
實驗時，可取兩支乾淨比色管，一管裝有已知濃度的標準液，另一管則裝有待測液（如圖 16-10 所示）。將兩管一同置於內含日光燈的玻璃板上，因為光源在下，眼睛在上面看，故以眼睛當偵測器，偵測兩管的透射率，調整標準溶液高度至兩管顏色深淺強度相等，此時溶液透射率相同。由於同種溶液的莫耳吸光係數相同，故溶液濃度與光徑（溶液高度）的關係如公式 16-11。因此可利用已知濃度的標準液與其高度，求得待測液濃度，此即比色法。



▲圖 16-10 溶液濃度與高度

$$\frac{b_1}{b_2} = \frac{c_2}{c_1} \quad \begin{array}{l} b_1、b_2: 1 \text{ 號、} 2 \text{ 號之光穿過樣品的路徑長 [cm]} \\ c_1、c_2: 1 \text{ 號、} 2 \text{ 號之體積莫耳濃度 [M]} \end{array} \quad \text{公式 16-11}$$

本實驗將測定鐵離子與硫氰酸根離子結合生成紅色硫氰酸鐵離子之平衡常數，反應式如下。可參考 36 頁之實習活動 II - 平衡常數測定（濃度與溫度的影響）。



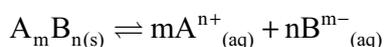
當達平衡時，此反應之平衡常數可由公式 16-12 求得。

$$K = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^{-}]} \quad \text{公式 16-12}$$

故欲求平衡常數之值，須先將此平衡物系內所含三種離子，即  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{SCN}^{-}$  及  $\text{FeSCN}^{2+}$  之濃度都測得後，再代入公式 16-12 即可。今將以過量之  $\text{Fe}^{3+}$  加入少量濃度已知的  $\text{SCN}^{-}$ ，使  $\text{SCN}^{-}$  幾乎完全轉變為  $\text{FeSCN}^{2+}$ ，所得  $\text{FeSCN}^{2+}$  濃度即與  $\text{SCN}^{-}$  之初濃度相同，以此溶液之顏色作為標準與其他未知濃度溶液一一比較，即可利用溶液高度之比值與標準溶液之濃度算出同種離子溶液之未知濃度，再計算其他離子之濃度即可獲得其平衡常數。

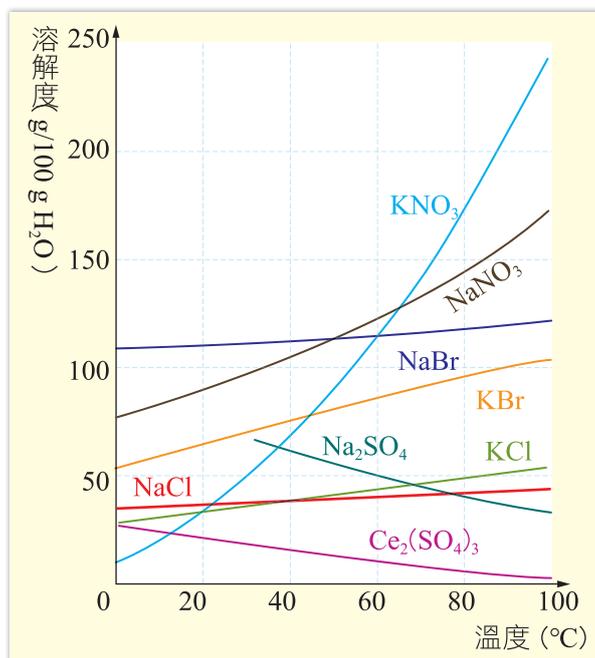
## ☛ 溶度積測定 (如：草酸鎂)

在固定溫度下，將過量的微溶鹽加入水中，溶解後仍有部分固體殘存於溶液中、即稱該溶液為飽和溶液。此時鹽溶解成離子的速率與各離子再度結合析出固體的速率相等而達動態平衡 (dynamic equilibrium)，此溶解的鹽類濃度即其溶解度，平衡常數稱為溶度積常數 (solubility product constant)，簡稱溶度積 (solubility product)，以  $K_{\text{SP}}$  表示。以下列反應式為例說明溶度積的表示方式，如公式 16-13。



$$K_{\text{SP}} = [\text{A}^{n+}]^m [\text{B}^{m-}]^n \quad \text{公式 16-13}$$

由於不同鹽類之溶質與溶劑間作用力有差異，故溶度積亦不相同。同一鹽類之溶度積僅受溫度影響，大多物質隨著溫度增加，溶解度會增加，故溶度積增加，如硝酸鉀、氯化鉀等；少部分物質則隨著溫度增加而降低溶解度，故溶度積降低，如硫酸鈾，溶解度與溫度的關係如圖 16-11。



▲ 圖 16-11 溶解度與溫度的關係

## 一、溶度積與沉澱之關係

利用溶度積可以判斷離子晶體的溶解和沉澱現象，以前述反應為例，當含有  $A^{n+}$  與  $B^{m-}$  的兩溶液相混合，欲判斷是否可生成  $A_mB_n$  的沉澱物，可先計算離子積 (ion product)。以  $Q$  表示離子積，如公式 16-14。

$$Q = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$$

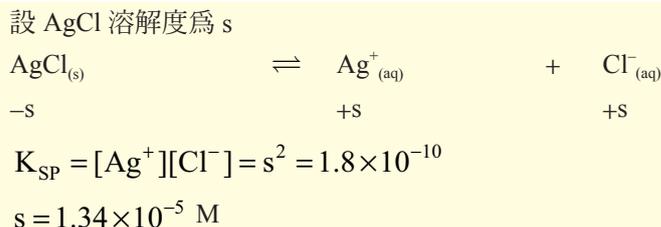
公式 16-14

若混合液中的兩離子濃度過高，即離子積大於溶度積，則平衡會向左移動而產生沉澱，以下將離子積 ( $Q$ ) 與溶度積 ( $K_{sp}$ ) 相比較。

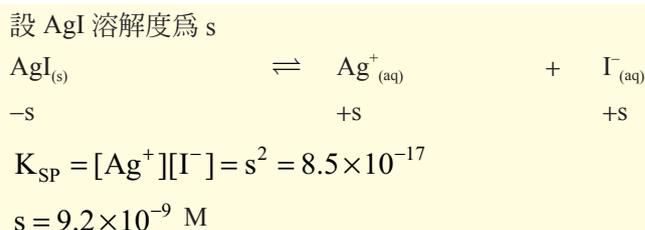
1. 「 $Q > K_{sp}$ 」：為過飽和溶液，可析出沉澱直到「 $Q = K_{sp}$ 」。
2. 「 $Q = K_{sp}$ 」：為飽和溶液，達動態平衡。
3. 「 $Q < K_{sp}$ 」：為未飽和溶液，無沉澱析出且可再溶解溶質直到「 $Q = K_{sp}$ 」。

## 二、溶度積與溶解度之關係

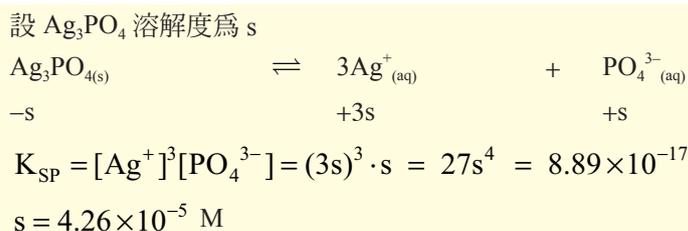
當離子固體在水溶液中溶解至飽和時的體積莫耳濃度 (M)，即其溶解度，可利用溶度積求得。以氯化銀為例，於水中溶解平衡的反應式與溶解度計算方式如下。



以碘化銀為例，於水中溶解平衡的反應式與溶解度計算方式如下。



再以磷酸銀為例，於水中溶解平衡的反應式與溶解度計算方式如下。

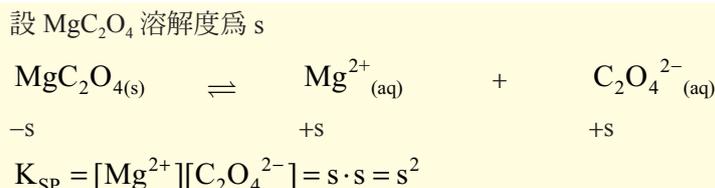


由前述的例子可發現溶解度與溶度積常數的關係會隨離子係數不同而改變，若為同型的鹽類，其溶度積愈大，溶解度愈大，如 AgCl 與 AgI；若為不同類型則溶度積愈大，溶解度不一定愈大，須加以計算方可得知其溶解度，如 AgCl 與  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 。

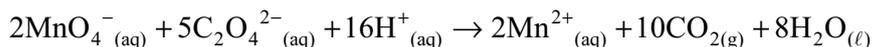
## 三、溶度積的測定

測定溶度積的方法主要有兩種，一種為測量定量純水中的溶解質量；另一種方法則為測定飽和溶液中的離子濃度。本實驗將以草酸鎂為例，測量其溶解度，可參考 46 頁之實習活動 III-溶度積測定 (如：草酸鎂)。

1. 測量定量純水中的溶解質量：先將草酸鎂溶解製成飽和溶液後，過濾溶液，稱量未溶的草酸鎂質量後，即得草酸鎂溶解度，再求其溶度積 ( $K_{SP}$ )，其反應式與溶度積計算方式如下。



2. 測量飽和溶液中的離子濃度：於酸性環境下以過錳酸鉀滴定草酸根離子，反應式如下。



- (1) 達終點時， $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \text{ mol} = \text{MnO}_4^- \text{ mol} \times \frac{5}{2}$ ，故由消耗的過錳酸鉀莫耳數可推算飽和溶液中的草酸根離子濃度。
- (2) 達溶解平衡時，鎂離子的濃度與草酸根離子濃度相同，故可計算其溶度積，如公式 16-15。

$$K_{\text{SP}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2 \quad \text{公式 16-15}$$

- (3) 由於  $\text{MnO}_4^-$  為紫色， $\text{Mn}^{2+}$  為淡粉紅色幾近無色，故不須指示劑，即可以肉眼判斷滴定終點。滴定初期， $\text{MnO}_4^-$  與  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  反應形成  $\text{Mn}^{2+}$ ，故溶液保持無色，當所有  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  反應完全，下一滴  $\text{MnO}_4^-$  則為過量而使溶液變成粉紅色，此時達滴定終點。

## 16-2 實習活動 I - 反應速率測定 (濃度與溫度的影響) :

### 實驗目的

1. 熟悉反應速率的測定方法。
2. 熟悉反應物的濃度與反應速率之關係。
3. 熟悉反應物的溫度對反應速率之關係。

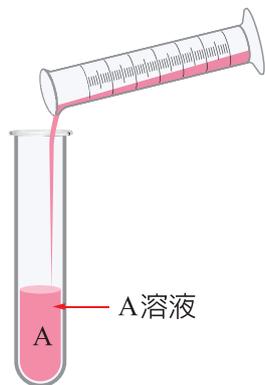
### 器材藥品

名稱	規格	數量
試管		10 支
滴管		3 支
量筒	10 mL	3 支
碼表		1 個
燒杯	500 mL，或恆溫水槽 (控制溫度：-20 ~ 100°C)	1 個
燒杯	100 mL	1 個
溫度計		1 支
點火槍		1 支
本生燈		1 組
鐵架	含鐵環	1 組
陶瓷纖維網		1 個
延伸夾 (含固定架)		1 組
冰塊		適量
A 溶液	0.02 M $\text{KIO}_3$	100 mL
B 溶液	0.004 M $\text{NaHSO}_3$ ，配製方法：4 g 可溶性澱粉 + 0.416 g $\text{NaHSO}_3$ + 5 mL 1M $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，加水稀釋至 1000 mL。	50 mL

## 實驗步驟

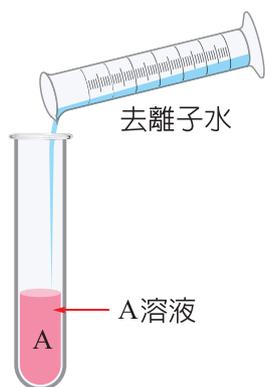
### 一、濃度對反應速率的影響

#### 步驟 1



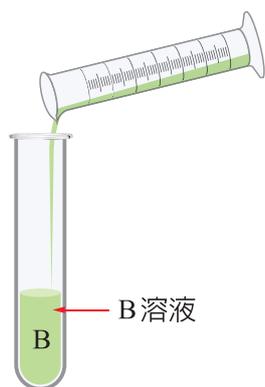
取 5 支試管，分別以量筒裝入 10 mL、8 mL、6 mL、4 mL、2 mL 的 A 溶液，並依序以標籤註明  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ 。

#### 步驟 2



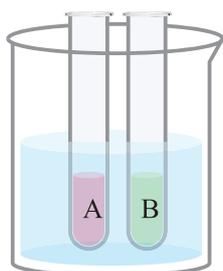
分別於  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$  之試管中加入 0 mL、2 mL、4 mL、6 mL、8 mL 之去離子水。

#### 步驟 3



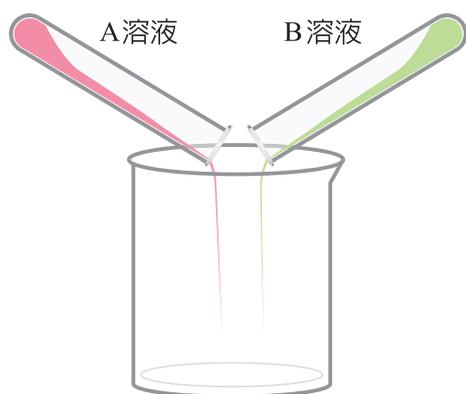
另取 5 支試管，分別以量筒裝入 10 mL 的 B 溶液，並依序以標籤註明  $B_1$ 、 $B_2$ 、 $B_3$ 、 $B_4$ 、 $B_5$ 。

## 步驟 4



將 A<sub>1</sub> 試管、B<sub>1</sub> 試管放入盛水之燒杯內靜置約 10 分鐘。

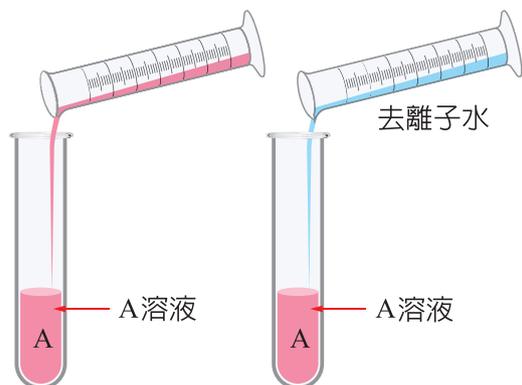
## 步驟 5



- (1) 將 A<sub>1</sub> 溶液與 B<sub>1</sub> 溶液倒入 100 mL 燒杯中，並立刻按下碼表計時，待藍色出現後立即按下碼表以記錄反應時間並計算其反應速率。
- (2) 重複步驟 4 ~ 5，測量 A<sub>2</sub> - B<sub>2</sub>、A<sub>3</sub> - B<sub>3</sub>、A<sub>4</sub> - B<sub>4</sub>、A<sub>5</sub> - B<sub>5</sub> 之反應所需時間。

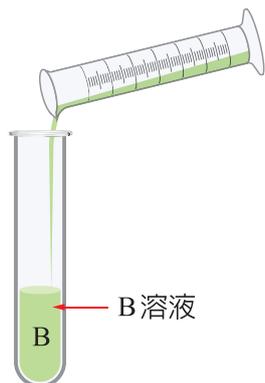
## 二、溫度對反應速率的影響

## 步驟 1



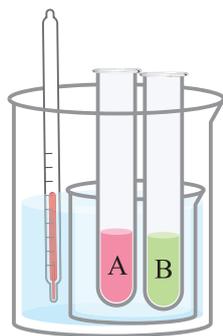
取 1 支試管，以量筒裝入 5 mL 的 A 溶液，再加入 5 mL 去離子水。

## 步驟 2



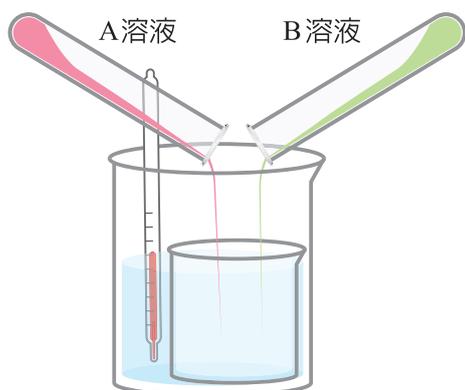
另取 1 支試管，以量筒裝入 10 mL 的 B 溶液。

### 步驟 3



將上述兩支試管與 100mL 燒杯放入盛水之大燒杯內，將大燒杯內水加熱至 35 °C (若有恆溫水槽，則以恆溫水槽取代大燒杯)。

### 步驟 4



- (1) 將 A 溶液、B 溶液倒入 100 mL 燒杯中，並立刻按下碼表計時，待藍色出現後立即按下碼表以記錄反應時間並計算其反應速率。
- (2) 重複步驟 1 ~ 4，測量溫度分別於 30 °C、25 °C、20 °C、15 °C、10 °C、5 °C 下之反應所需時間。



## 充電小站

### 實驗注意事項

1. 碘 - 澱粉的藍色複合體在 50°C 以上將遭破壞，使藍色可能消失而不易觀察，故此實驗溫度應控制於 50°C 以下。
2. 溫度不宜超過 40°C，否則會使亞硫酸氫根離子 ( $\text{HSO}_3^-$ ) 濃度降低太多，反應式如下。  

$$\text{HSO}_3^- (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$$
3. 亞硫酸氫鈉在空氣中不安定， $\text{HSO}_3^-$  易分解成  $\text{SO}_4^{2-}$  而失效，故一般會用焦亞硫酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) 替代亞硫酸氫鈉，反應式如下。  

$$\text{S}_2\text{O}_5^{2-} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 2\text{HSO}_3^- (\text{aq})$$
4. 濃度影響反應速率的實驗部分，應控制在 A、B 溶液各取 10 mL 且不稀釋條件下，於室溫時須於 10 ~ 15 秒鐘左右發生反應。若需要很長時間才有反應，可於溶液 B 中加入  $\text{NaHSO}_3$  或一點硫酸；反之則可將溶液 A 稀釋。
5. 溫度影響反應速率的實驗部分，若將溶液 A 濃度稀釋至一半，可使在室溫下的反應時間約 20 ~ 25 秒鐘，若用更高濃度之溶液 A，則反應在高溫時可能會太快而不易量測。
6. 固體澱粉或黏稠的澱粉漿應倒置垃圾桶，不可倒於水槽內，以免造成水管阻塞；澱粉液則直接倒入水槽，以水沖掉。
7. 碘酸鉀及亞硫酸氫鈉必須倒至廢液收集桶，集中送交有執照的廢棄物處理公司處理。

## 實驗數據記錄與分析

### 一、濃度對反應速率的影響

#### 1. 原溶液濃度

(1) 溶液 A,  $[\text{IO}_3^-]_0$ : \_\_\_\_\_ M

(2) 溶液 B,  $[\text{HSO}_3^-]_0$ : \_\_\_\_\_ M

#### 2. 數據記錄

項次	原溶液 A 之 $[\text{IO}_3^-]$			原溶液 B 之 $[\text{HSO}_3^-]$		變色時間, $t_n$ (s)
	溶液 A , $V_A$ (mL)	去離子水 , $V_a$ (mL)	稀釋後濃度 , $[\text{IO}_3^-]_m$ (M)	體積 (mL)	濃度 , $[\text{HSO}_3^-]_0$ (M)	
1	10	0		10		
2	8	2		10		
3	6	4		10		
4	4	6		10		
5	2	8		10		

計算過程：

$$\text{原溶液稀釋後 } [\text{IO}_3^-]_m = [\text{IO}_3^-]_0 \times \frac{V_A}{V_A + V_a}$$

#### 3. 結果分析

項次	混合後 $[\text{IO}_3^-]_n$ (M)	混合後 $[\text{HSO}_3^-]_n$ (M)	$\text{HSO}_3^-$ 反應速率, $R_n$ (M/s)
1			
2			
3			
4			
5			

計算過程：

$$[\text{IO}_3^-]_n = [\text{IO}_3^-]_m \times \frac{10 \text{ mL}}{20 \text{ mL}}$$

$$[\text{HSO}_3^-]_n = [\text{HSO}_3^-]_0 \times \frac{10 \text{ mL}}{20 \text{ mL}}$$

$$R_n = \frac{[\text{HSO}_3^-]_n}{t_n}$$

4. 反應速率與  $[\text{IO}_3^-]$  的幾次方成正比? \_\_\_\_\_

計算過程：(以第一次與第二次的反應速率、濃度關係做比較)

$$\text{設 } R = k[\text{IO}_3^-]^m[\text{HSO}_3^-]^n$$

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{k[\text{IO}_3^-]_1^m[\text{HSO}_3^-]^n}{k[\text{IO}_3^-]_2^m[\text{HSO}_3^-]^n} = \left(\frac{[\text{IO}_3^-]_1}{[\text{IO}_3^-]_2}\right)^m$$

## 二、溫度對反應速率的影響

1. 原溶液濃度

(1) 溶液 A,  $[\text{IO}_3^-]_0$ : \_\_\_\_\_ M

(2) 溶液 B,  $[\text{HSO}_3^-]_0$ : \_\_\_\_\_ M

2. 混合後溶液濃度

(1)  $[\text{IO}_3^-]$ : \_\_\_\_\_ M

(2)  $[\text{HSO}_3^-]$ : \_\_\_\_\_ M

計算過程：

$$\text{混合後 } [\text{IO}_3^-] = \text{原溶液 } [\text{IO}_3^-] \times \frac{5 \text{ mL}}{20 \text{ mL}}$$

$$\text{混合後 } [\text{HSO}_3^-] = \text{原溶液 } [\text{HSO}_3^-] \times \frac{10 \text{ mL}}{20 \text{ mL}}$$

3. 數據記錄與分析

反應溫度 (°C)	反應時間, $\theta$ (s)	$\text{HSO}_3^-$ 反應速率, R(M/s)
35		
30		
25		
20		
15		
10		
5		

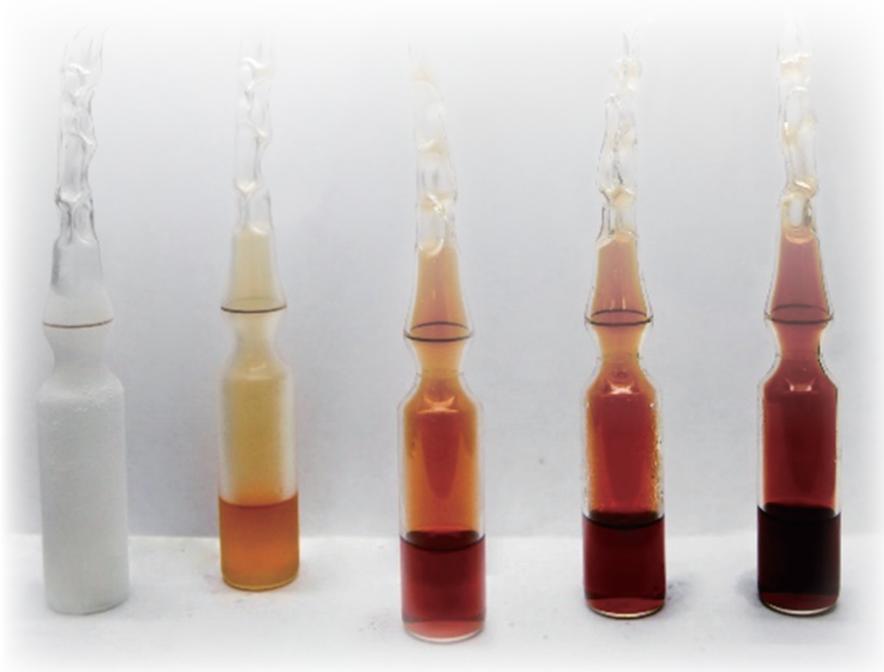
計算過程：

$$R = \frac{[\text{HSO}_3^-]}{\theta}$$

4. 由實驗結果可知溫度增加, 反應速度會 \_\_\_\_\_ (加快 / 減慢)

## 問題與討論

1. 反應速率測定的實驗中，為利用碘酸鉀與亞硫酸氫鈉的反應觀察反應速率，請問此實驗中，何者為限量試劑？
2. 反應速率常數會受哪些因素影響？
3. 本實驗中測定溫度對反應速率的影響時，為何實驗溫度應控制於  $50^{\circ}\text{C}$  以下？
4. 本實驗的 B 溶液可否留至隔天給其他班同學操作？會有什麼影響？
5. 溫度升高可使反應速率提升，主要是什麼原因？



## 16-3 實習活動 II - 平衡常數測定 (濃度與溫度的影響)

### 實驗目的

1. 熟悉濃度對平衡的影響。
2. 熟悉溫度對平衡的影響。
3. 熟悉平衡常數的測定方法。

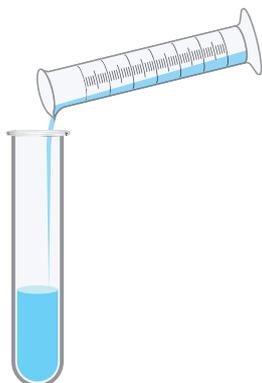
### 器材藥品

名稱	規格	數量
奈士勒比色管	25 mL，必要時可以試管取代	6 支
試管		4 支
試管架		1 個
硬試管	Ø 21 × 200 mm	1 支
量筒	10 mL	1 個
量筒	25 mL	1 個
滴管		4 支
刮勺		2 個
橡皮塞	硬試管、針筒用	4 個
鑽孔器		1 組
玻璃彎管		1 個
橡皮管	50 cm	1 條
漏斗		1 個
燒杯	250 mL	3 個
注射筒	25 mL	3 支
攪拌棒		1 支
直尺		1 支
黑紙		2 張
長尾夾		1 個
比色裝置		1 台
標籤紙		數張
溫度計		1 支
電熱板		1 台
硫氰酸鉀溶液	0.002 M	100 mL
硝酸鐵	0.20 M	25 mL
氫氧化鈉溶液	1 M	20 mL
硫氰酸鉀		1 g
硝酸鐵		1 g
銅線		0.5 g
濃硝酸		5 mL
冰塊		適量

## 實驗步驟

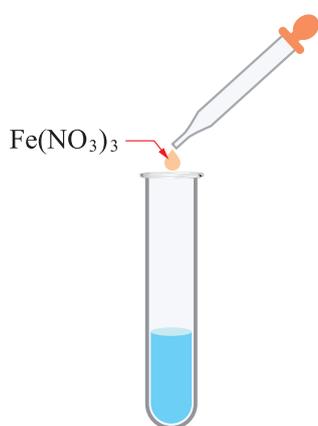
### 一、濃度對平衡的影響

#### 步驟 1



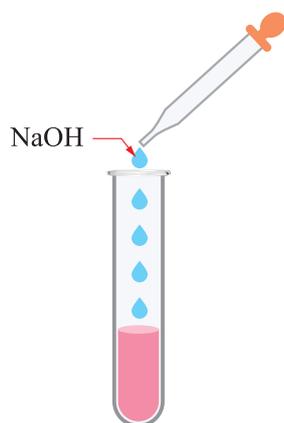
取 4 支試管，分別以量筒裝入 10 mL 的硫氰酸鉀溶液，並依序以標籤註明 A、B、C、D，觀察並記錄其顏色。

#### 步驟 2



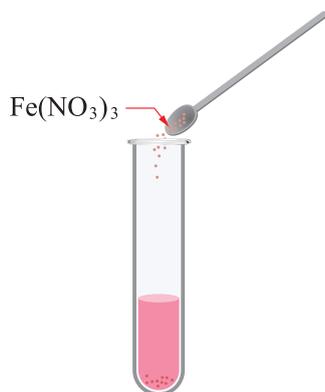
分別於 A、B、C、D 試管中加入 1 滴硝酸鐵溶液，觀察並記錄其顏色。

#### 步驟 3



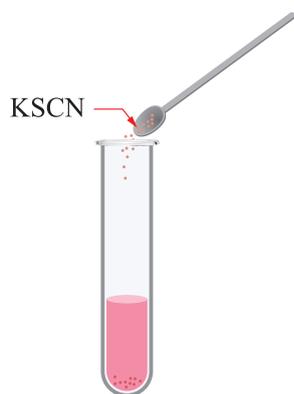
於 A 試管中加入 5 滴氫氧化鈉溶液，觀察記錄其顏色變化。

#### 步驟 4



於 B 試管中加入少量硝酸鐵固體，觀察記錄其顏色變化。

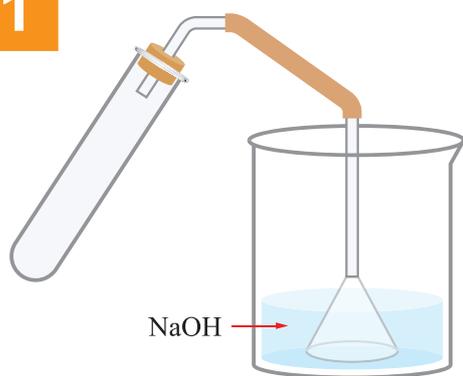
## 步驟 5



於 C 試管中加入少量硫氰酸鉀固體，觀察記錄其顏色變化。

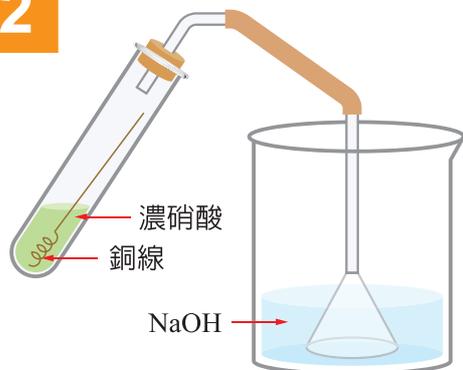
## 二、溫度對平衡的影響

### 步驟 1



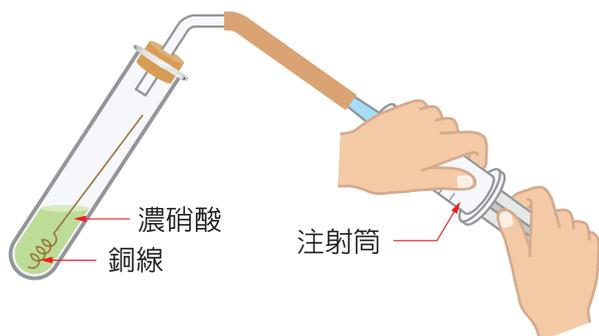
準備硬試管並塞入橡皮塞，將橡皮塞挖孔，並插入玻璃彎管後接上橡皮管，再接上漏斗導入氫氧化鈉溶液中。

### 步驟 2



準備約 0.5 g 銅線或銅片，稍微將其旋繞後放進硬試管內，再加入 5 mL 濃硝酸後，立即塞入含有導管的橡皮塞，隨即產生二氧化氮氣體。

### 步驟 3



取乾淨注射筒 2 支，接上橡皮管後，分別抽取二氧化氮 10 mL，以標籤註明 A、C。

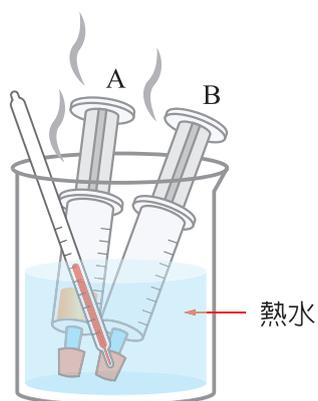
- (1) 抽取至 10 mL 時，需握住推筒靜待約 10 秒以使注射筒與試管內的壓力達平衡。
- (2) 將注射筒拔出橡皮管後，立即以預先挖好凹槽的橡皮塞封住注射筒頭端並以長尾夾封住橡皮管。

## 步驟 4



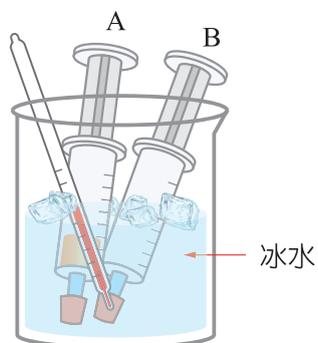
取乾淨注射筒 1 支，抽取空氣 10 mL，以預先挖好凹槽的橡皮塞封住注射筒頭端，以標籤註明 B。

## 步驟 5



將 A、B 注射筒一同置於熱水中，記錄熱水溫度並觀察注射筒的體積、顏色變化情形。

## 步驟 6



將 A、B 注射筒一同置於冰水中，記錄冰水溫度並觀察注射筒的體積、顏色變化情形。

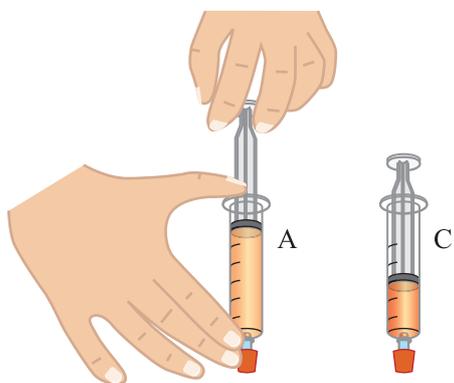
### 三、壓力對平衡的影響

#### 步驟 1



將 A 注射筒取出冰水浴中，靜置約 10 分鐘使注射筒回升至室溫。

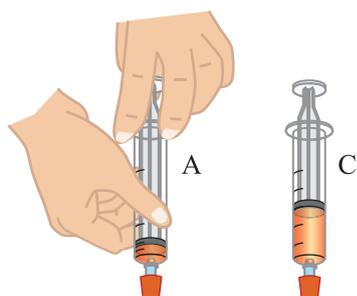
#### 步驟 2



(1) 抽取 A 注射筒使筒內體積增加以減壓，立即觀察筒內氣體顏色變化並記錄。(可與 C 注射筒內氣體對照比較)

(2) 保持減壓狀態數分鐘以達平衡，觀察筒內氣體顏色變化。

#### 步驟 3



(1) 推壓 A 注射筒使筒內體積減少以加壓，立即觀察筒內氣體顏色變化並記錄。(可與 C 注射筒內氣體對照比較)

(2) 保持加壓狀態數分鐘以達平衡，觀察筒內氣體顏色變化。



#### 充電小站

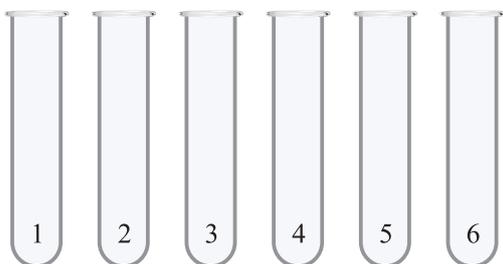
##### 實驗注意事項

1. 二氧化氮為紅棕色氣體，具有強刺激性與毒性，製備時應於抽風櫥內操作。
2. 製備時應先預估需要用量，以盡量減少使用。
3. 反應剛發生時，試管內含有空氣，可先將其導入氫氧化鈉水溶液中吸收。
4. 收集完二氧化氮後應立即將銅線取出。
5. 實驗後多餘的二氧化氮亦應以氫氧化鈉溶液吸收，避免毒氣外洩。

## 四、比色法測平衡常數

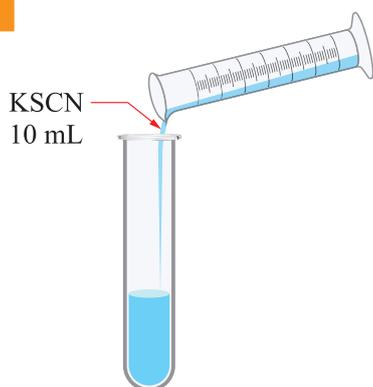
### 1. 配製不同濃度之 $\text{FeSCN}^{2+}$ 溶液

#### 步驟 1



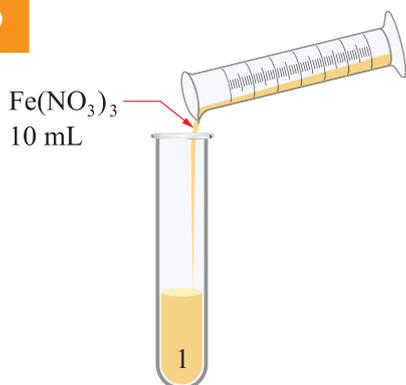
取 6 支比色管，以標籤註明編號 1、2、3、4、5、6，依次置於試管架上。

#### 步驟 2



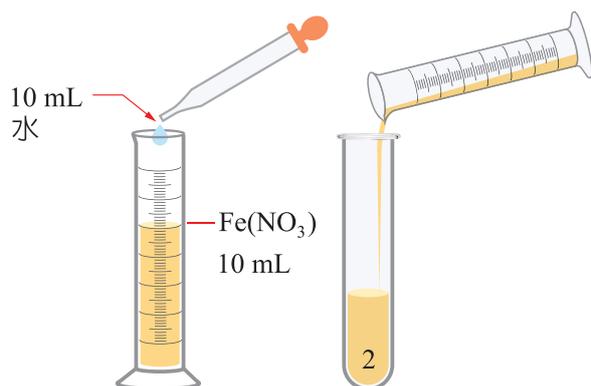
於每一支比色管中加入 10 mL 的 0.002 M 硫氰酸鉀溶液。

#### 步驟 3



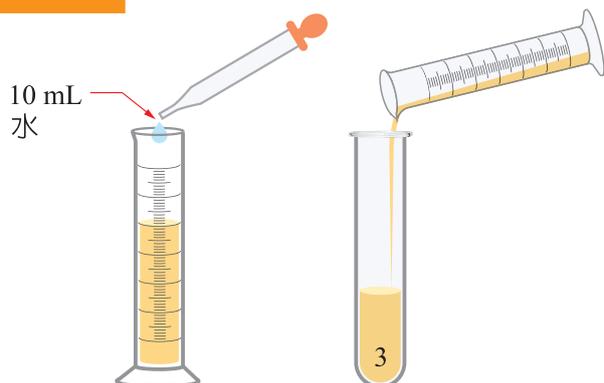
再於 1 號比色管中，加入 10 mL 的 0.2 M 硝酸鐵溶液，並以此比色管做為比色標準溶液。

#### 步驟 4



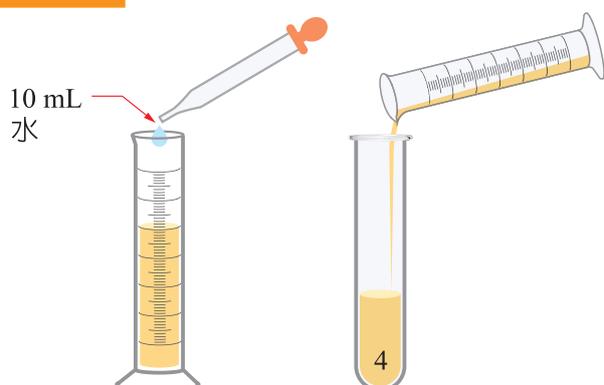
以 25 mL 量筒取 10 mL 的 0.2 M 硝酸鐵溶液，再加入 10 mL 蒸餾水稀釋，以攪拌棒攪勻後，取此溶液 10 mL 加入 2 號比色管中。

### 步驟 5



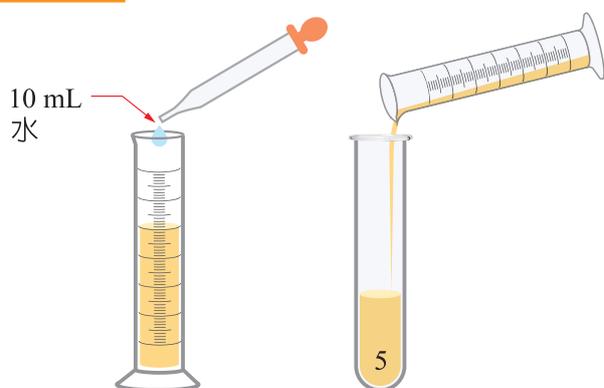
步驟 4 量筒再加入 10 mL 的蒸餾水稀釋，以攪拌棒攪勻後，取此溶液 10 mL 加入 3 號比色管中。

### 步驟 6



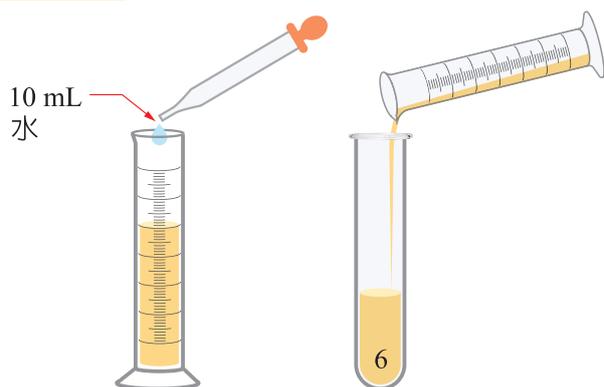
步驟 5 量筒，再加入 10 mL 的蒸餾水稀釋，以攪拌棒攪勻後，取此溶液 10 mL 加入 4 號比色管中。

### 步驟 7



步驟 6 量筒再加入 10 mL 的蒸餾水稀釋，以攪拌棒攪勻後，取此溶液 10 mL 加入 5 號比色管中。

### 步驟 8



步驟 7 量筒再加入 10 mL 的蒸餾水稀釋，以攪拌棒攪勻後，取此溶液 10 mL 加入 6 號比色管中。

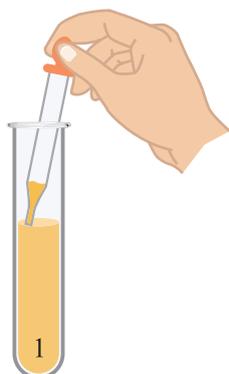
2. 求各試管中  $\text{FeSCN}^{2+}$  濃度，以測出平衡常數

## 步驟 1



以 1 號比色管做為標準溶液，先將 2 號比色管取出與 1 號比色管並排握住，並以黑紙包住比色管，將 2 支比色管放在比色裝置上比色，然後由試管口上端垂直往下觀察。

## 步驟 2



當所見溶液顏色深淺不相同時，可取一乾淨滴管吸取 1 號標準溶液至潔淨燒杯內，直至顏色強度相同時，以直尺量取兩者的溶液高度並記錄。

## 步驟 3

- (1) 再取 3 號比色管與 1 號標準溶液比色，仍然只調整 1 號標準溶液的高度直到兩支比色管顏色相同時，再以直尺量取兩者的溶液高度並記錄之。
- (2) 依序將 4、5、6 號比色管溶液，重複上述操作，並用直尺量測溶液之高度。

## 實驗數據記錄與分析

## 一、濃度對平衡的影響

1. KSCN 溶液顏色：\_\_\_\_\_
2. KSCN 溶液加入  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液後顏色：\_\_\_\_\_
3. A 試管加入 NaOH 後的溶液顏色變化 (可與 D 試管對照)：\_\_\_\_\_
4. B 試管加入  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  後的溶液顏色變化 (可與 D 試管對照)：\_\_\_\_\_
5. C 試管加入 KSCN 後的溶液顏色變化 (可與 D 試管對照)：\_\_\_\_\_

## 二、溫度對平衡的影響

- 二氧化氮於室溫下的顏色：\_\_\_\_\_
- 室溫下，A、B、C 注射筒內氣體體積：\_\_\_\_\_ mL
- 將 A、B 注射筒置於熱水中
  - 熱水溫度：\_\_\_\_\_ °C
  - 請依實驗比較下列體積大小 ( 填上 >、<、= )
    - 加熱後之 A 注射筒內氣體體積 \_\_\_\_\_ 10 mL
    - 加熱後之 B 注射筒內氣體體積 \_\_\_\_\_ 10 mL
    - 加熱後，A 注射筒內氣體體積 \_\_\_\_\_ B 試管內氣體體積
  - 加熱後的 A 注射筒內氣體顏色變化 ( 可與 C 注射筒對照 )：\_\_\_\_\_
  - 加熱後的 B 注射筒內氣體顏色變化：\_\_\_\_\_
- 將 A、B 注射筒置於冰水中
  - 冰水溫度：\_\_\_\_\_ °C
  - 請依實驗比較下列體積大小 ( 填上 >、<、= )
    - 冷卻後之 A 注射筒內氣體體積 \_\_\_\_\_ 10 mL
    - 冷卻後之 B 注射筒內氣體體積 \_\_\_\_\_ 10 mL
    - 冷卻後，A 注射筒內氣體體積 \_\_\_\_\_ B 試管內氣體體積
  - 冷卻後的 A 注射筒內氣體顏色變化 ( 可與 C 注射筒對照 )：\_\_\_\_\_
  - 冷卻後的 B 注射筒內氣體顏色變化：\_\_\_\_\_

## 三、壓力對平衡的影響

- 增加 A 注射筒內氣體體積以減壓
  - 立即觀察 A 注射筒內氣體顏色變化 ( 可與 C 注射筒對照 )：\_\_\_\_\_
  - 保持減壓狀態數分鐘以達平衡，觀察筒內氣體顏色變化：\_\_\_\_\_
- 減少 A 注射筒內氣體體積以加壓
  - 立即觀察 A 注射筒內氣體顏色變化 ( 可與 C 注射筒對照 )：\_\_\_\_\_
  - 保持減壓狀態數分鐘以達平衡，觀察筒內氣體顏色變化：\_\_\_\_\_

## 四、比色法測平衡常數

- 原溶液濃度
  - $[\text{Fe}^{3+}]_0 = \text{_____ M}$
  - $[\text{SCN}^-]_0 = \text{_____ M}$
- 數據記錄

編號, n	溶液高度, $b_{xn}$ (cm)	1 號溶液抽取至與 2 ~ 6 號顏色相同之高度, $b_{yn}$ (cm)
2 號		
3 號		
4 號		
5 號		
6 號		

## 3. 結果分析

編號, n	混合後初濃度		平衡濃度			平衡常數, K
	$[\text{Fe}^{3+}]_n$	$[\text{SCN}^-]_n$	$[\text{FeSCN}^{2+}]_{n'}$	$[\text{Fe}^{3+}]_{n'}$	$[\text{SCN}^-]_{n'}$	
1 號						
2 號						
3 號						
4 號						
5 號						
6 號						

計算過程：

混合後初濃度：

$$[\text{Fe}^{3+}]_n = [\text{Fe}^{3+}]_{n-1} \times \frac{10 \text{ mL}}{20 \text{ mL}}$$

$$[\text{SCN}^-]_n = [\text{SCN}^-]_0 \times \frac{10 \text{ mL}}{20 \text{ mL}}$$

平衡濃度：

$$[\text{FeSCN}^{2+}]_{n'} = [\text{SCN}^-]_{n'} \quad (\text{設 } \text{SCN}^- \text{ 完全作用})$$

$$[\text{FeSCN}^{2+}]_{n'} = [\text{FeSCN}^{2+}]_{n'} \times \frac{b_{yn}}{b_{xn}}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{n'} = [\text{Fe}^{3+}]_n - [\text{FeSCN}^{2+}]_{n'}$$

$$[\text{SCN}^-]_{n'} = [\text{SCN}^-]_n - [\text{FeSCN}^{2+}]_{n'}$$

$$K = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]_{n'}}{[\text{Fe}^{3+}]_{n'}[\text{SCN}^-]_{n'}}$$

## 問題與討論

1. 請簡述何謂勒沙特列原理？
2. 鉻酸鉀、二鉻酸鉀溶液各呈何種顏色？兩種溶液在何種環境下較安定？
3. 平衡常數測定實驗中，在已達平衡的反應，反應式如下。請問加入氫氧化鈉會使溶液顏色發生什麼變化？為什麼？



4. 平衡常數測定實驗中，已達平衡的反應，反應式如下。提高溫度會使氣體顏色發生什麼變化？試利用勒沙特列原理解釋原因？



5. 平衡常數測定實驗中，以兩個針筒分別抽二氧化氮、空氣各 10 mL 後密封，置於熱水浴加熱後，可以發現哪個針筒體積較大？為什麼？

## 16-4 實習活動 III - 溶度積測定 (如：草酸鎂)

### 實驗目的

1. 熟悉溶度積的測定方法。
2. 熟悉溶度積與溶解度之關係。

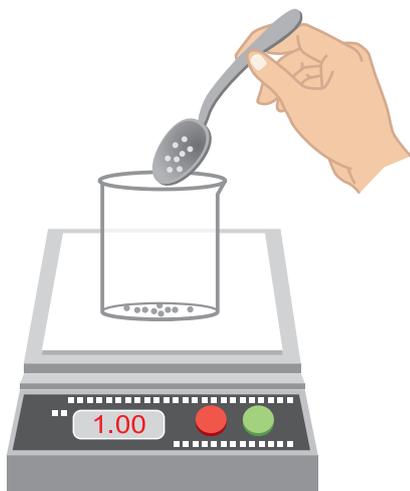
### 器材藥品

名稱	規格	數量
燒杯	250 mL	1 個
攪拌棒		1 支
溫度計		1 支
量筒	100 mL	1 個
濾紙		數張
抽濾瓶	250 mL	1 個
漏斗		1 個
布氏漏斗		1 個
橡皮塞	配合抽濾瓶大小	1 個
鑽孔器		1 組
橡皮管	Φ 6 mm、50 cm	1 條
錐形瓶	250 mL	3 個
滴管		2 支
稱量瓶		1 個
錶玻璃		1 個
移液管	50 mL	1 支
滴定管	50 mL	1 支
電熱板		1 台
電子天平	精密度 0.01 g	1 台
烘箱		1 台
草酸鎂	$\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 g
丙酮		20 mL
過錳酸鉀溶液	0.02 M	50 mL
硫酸	1 M	100 mL
冰塊		適量

## 實驗步驟

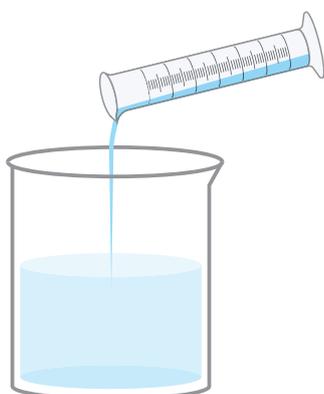
### 一、草酸鎂於水中的溶解度

步驟 1



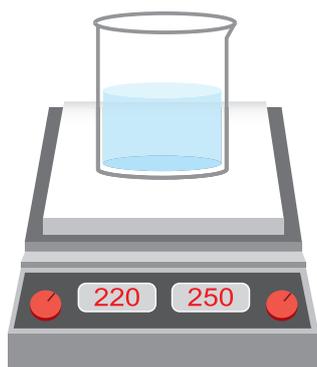
稱取 1 g 草酸鎂置於燒杯中並記錄。

步驟 2



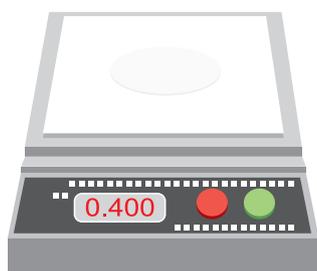
加入 200 mL 蒸餾水於燒杯中，充分攪拌。

步驟 3



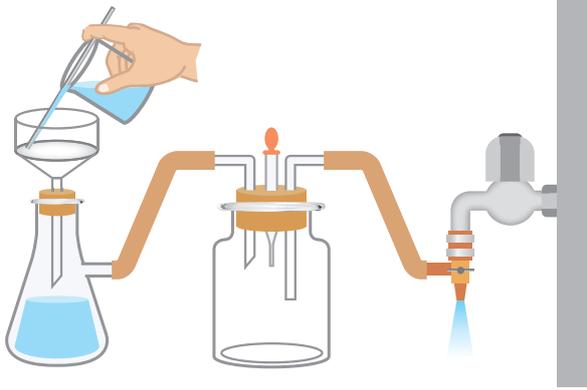
以電熱板將溶液加熱至約 50 °C 後，冷卻至室溫以得草酸鎂的飽和溶液。

步驟 4



稱量濾紙重並記錄。

## 步驟 5



利用抽濾裝置與前述之濾紙過濾草酸鎂飽和溶液。

## 步驟 6



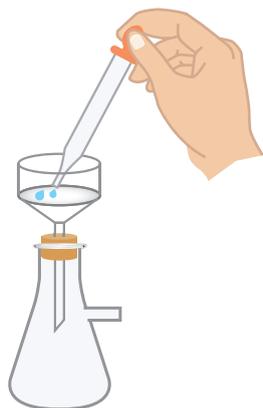
過濾後，將濾液倒入乾淨錐形瓶中，待後續實驗使用。

## 步驟 7



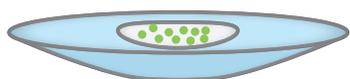
以少量冰水沖洗燒杯後一同過濾。

## 步驟 8

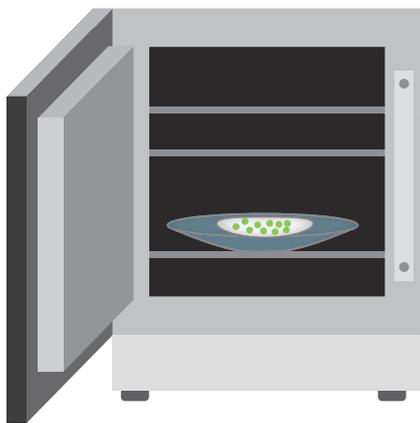


以少量丙酮沖洗濾紙。

步驟 9



步驟 10

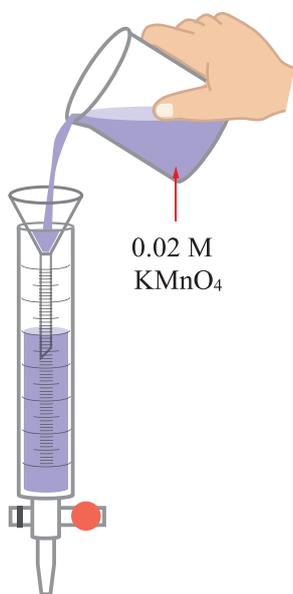


將濾紙與草酸鎂置於錶玻璃上。

放入烘箱中乾燥後，稱重並記錄。

## 二、測定飽和濾液的離子濃度

步驟 1



以少量 0.02 M 過錳酸鉀溶液潤洗滴定管後，加入約 20 mL 過錳酸鉀溶液。

## 步驟 2



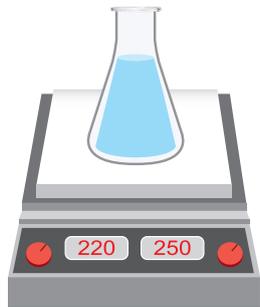
以移液管吸取前一實驗之濾液 ( 即草酸鎂飽和溶液 )50 mL 置於錐形瓶中。

## 步驟 3



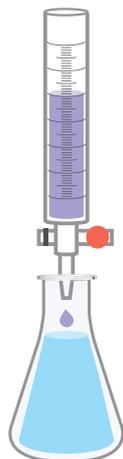
加 1 M 硫酸 30 mL 於錐形瓶中。

## 步驟 4



以電熱板將錐形瓶溶液加熱至  $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 。

## 步驟 5



- (1) 記錄滴定管內過錳酸鉀溶液初讀數，以過錳酸鉀溶液趁熱滴定濾液直至溶液淡粉紅色維持 30 秒不褪色，即滴定終點，記錄末讀數。
- (2) 重複步驟 2 ~ 5，再測量一次。



## 充電小站

### 實驗注意事項

1. 將溶液加入至滴定管時，可以漏斗輔助。
2. 填充溶液後之滴定管末端不應殘留氣泡。
3. 滴定過程中，溶液需加熱至  $60\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  以加快反應速度，不可超過  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，否則草酸根會分解。
4. 過錳酸鉀顏色的變化須維持約 30 秒不變，才可視為滴定終點。
5. 實驗後之滴定管栓塞須拆下浸泡草酸溶液洗淨汙漬後，再依序裝回。

## 實驗數據記錄與分析

### 一、草酸鎂於水中的溶解度

1. 草酸鎂重， $m_0$ ：\_\_\_\_\_ g
2. 蒸餾水體積， $V$ ：\_\_\_\_\_ mL，相當於\_\_\_\_\_ L
3. 濾紙重， $m_1$ ：\_\_\_\_\_ g
4. 過濾並乾燥後，濾紙與草酸鎂重， $m_2$ ：\_\_\_\_\_ g
5. 飽和溶液中草酸鎂重， $m_3$ ：\_\_\_\_\_ g ( $m_3 = m_0 + m_1 - m_2$ )  
計算過程：
6. 飽和溶液中草酸鎂濃度， $C_M$ ：\_\_\_\_\_ M (設溶劑體積與溶液體積相同)  
計算過程：
$$C_M = \frac{m_3 / 148}{V(\text{L})}$$
7. 草酸鎂溶度積， $K_{SP}$ ：\_\_\_\_\_ ( $K_{SP} = [\text{Mg}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2 = C_M^2$ )  
計算過程：

### 二、測定飽和濾液的離子濃度

1. 草酸鎂飽和溶液體積， $V_0$ ：\_\_\_\_\_ mL
2. 過錳酸鉀濃度， $[\text{MnO}_4^-]$ ：\_\_\_\_\_ M
3. 過錳酸鉀第一次滴定

初讀數， $V_{a1}(\text{mL})$	
末讀數， $V_{a2}(\text{mL})$	
滴定體積， $V_1(\text{mL})$ ( $V_1 = V_{a2} - V_{a1}$ )	

4. 過錳酸鉀第二次滴定

初讀數， $V_{b1}(\text{mL})$	
末讀數， $V_{b2}(\text{mL})$	
滴定體積， $V_2(\text{mL})$ ( $V_2 = V_{b2} - V_{b1}$ )	

## 5. 草酸根離子濃度

$$(1) \text{ 第一次, } [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1 : \text{_____ M } ([\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1 = [\text{MnO}_4^-] \times \frac{V_1}{V_0} \times \frac{5}{2})$$

$$(2) \text{ 第二次, } [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2 : \text{_____ M } ([\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2 = [\text{MnO}_4^-] \times \frac{V_2}{V_0} \times \frac{5}{2})$$

$$(3) \text{ 平均, } [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] : \text{_____ M } ([\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1 + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2}{2})$$

計算過程：

$$6. \text{ 草酸鎂溶度積, } K_{\text{SP}} : \text{_____ } (K_{\text{SP}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2)$$

計算過程：

### 問題與討論

1. 溶度積測定實驗中，除課本中的操作方法外，是否可以其他方法測得溶度積？請說明。
2. 溶度積測定實驗中，過濾飽和草酸鎂溶液後，為何沖洗燒杯內殘餘溶液要用冰水而不用熱水？
3. 以過錳酸鉀滴定草酸鎂的實驗，是否可以硝酸取代硫酸？為什麼？
4. 以過錳酸鉀滴定草酸鎂溶液時，草酸鎂溶液為何要加熱？
5. 以過錳酸鉀滴定草酸鎂溶液，達滴定終點時，溶液顏色有什麼變化？為什麼？



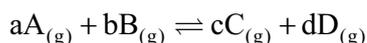
## 重點整理

### 一、反應速率測定

1. 反應速率即指單位時間內，反應物濃度的減少量或產物濃度的增加量。
2. 影響反應速率的因素有反應物的本性、濃度、溫度、催化劑、接觸面積。
3. 溫度升高，使具高動能的分子數增加，故超過低限能的分子數變多，有效碰撞頻率增加，反應速率變快。
4. 催化劑是指有參與反應以改變反應速率，但反應前後質量不改變的物質。
5. 反應速率常數受物質本性、溫度、催化劑影響。
6. 利用碘酸鉀與亞硫酸氫鈉的快速反應，由其明顯變色現象顯示亞硫酸氫根離子已消耗完畢，故可由反應時間推得反應速率。

### 二、平衡常數測定

1. 正反應和逆反應可同時進行的反應即稱為可逆反應。
2. 定溫下，在密閉系統的可逆反應中，當正反應與逆反應速率相等時，反應即達到平衡狀態，稱為化學平衡。
3. 某個反應式如下，當達平衡時，各生成物濃度的係數次方相乘積，除以反應物濃度的係數次方相乘積，所得的商稱為平衡常數。



$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

K：平衡常數

[A]、[B]、[C]、[D]：各物質之平衡濃度

a、b、c、d：係數

#### 4. 平衡常數的種類

##### (1) 濃度平衡常數

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$K_C$ ：濃度平衡常數

[A]、[B]、[C]、[D]：各物質之平衡濃度

a、b、c、d：係數

##### (2) 分壓平衡常數

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

$K_P$ ：分壓平衡常數

$P_A$ 、 $P_B$ 、 $P_C$ 、 $P_D$ ：各氣體物質之平衡分壓

a、b、c、d：係數

##### (3) 濃度平衡常數與分壓平衡常數關係

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n}$$

$K_P$ ：分壓平衡常數

$K_C$ ：濃度平衡常數

R：理想氣體常數  $[0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}]$

T：溫度 [K]

$\Delta n$ ：反應前後的氣體係數變化 = (c + d) - (a + b)

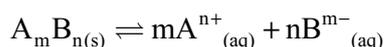
5. 平衡常數僅受溫度、本性影響，與濃度、壓力、催化劑無關。
6. 勒沙特列原理：在已達平衡的可逆反應中，加入可影響平衡的因素，如濃度、壓力、溫度等，會造成正、逆反應速率不同，此時反應會傾向抵消此影響因素的方向移動，以達新的平衡。
  - (1) 濃度影響：某物質濃度提高，平衡向減少該物質濃度之方向移動；反之，降低某物質濃度，平衡向增加該物質濃度之方向移動。
  - (2) 溫度影響：溫度升高，平衡往吸熱方向移動；反之，降低溫度會使平衡往放熱方向移動。
  - (3) 壓力影響：壓力提高，平衡向氣態物質總係數小的方向移動；反之，壓力降低，平衡向氣態物質總係數大的方向移動。
7. 朗伯 - 比爾定律：當光穿透樣品溶液時，光的吸收度 (A) 與莫耳吸光係數 ( $\epsilon$ )、光徑長 (b)、濃度 (c) 三者均呈正比。

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

A : 吸光度  
 $\epsilon$  : 莫耳吸光係數 [ $M^{-1}cm^{-1}$ ]  
 b : 光穿過此樣品的路徑長 [cm]  
 c : 體積莫耳濃度 [M]

### 三、溶度積測定

1. 過量的微溶鹽加入水中，溶解後仍有部分固體殘存於溶液中時，此時鹽溶解成離子的速率與各離子間再度結合析出固體的速率相等而達動態平衡，其平衡常數稱為溶度積常數。以下列反應式為例。



$$K_{SP} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$$

2. 利用溶度積可以用來判斷離子晶體的溶解和沉澱現象。

- ( ) 1. 反應速率常數與下列何者無關？  
 (A) 物質本性 (B) 溫度 (C) 濃度 (D) 催化劑
- ( ) 2. 增加濃度可使反應速率增加的原因為下列何者？  
 (A) 粒子動能增加 (B) 粒子碰撞頻率增加  
 (C) 反應活化能降低 (D) 速率常數增加
- ( ) 3. 增加溫度可使反應速率增加的主要原因為下列何者？  
 (A) 粒子位能增加 (B) 粒子碰撞頻率增加  
 (C) 反應活化能降低 (D) 超過低限能的粒子數增加
- ( ) 4. 若溫度每升高 10 °C 可使反應速率增加 1 倍，現在將溫度增加 40 °C，則反應速率變為原本的多少倍？  
 (A) 4 (B) 8 (C) 16 (D) 32
- ( ) 5. 於反應中加入催化劑無法改變下列何者？  
 (A) 反應速率 (B) 活化能 (C) 反應級數 (D) 反應熱
- ( ) 6. 利用碘酸鉀與亞硫酸氫鈉的快速反應，由其明顯變色現象測量反應時間即可求得反應速率，請問此變色現象是下列何者與澱粉發生反應？  
 (A)  $\text{IO}_3^-$  (B)  $\text{HSO}_3^-$  (C)  $\text{I}^-$  (D)  $\text{I}_2$
- ( ) 7. 加入催化劑無法改變下列何者？  
 (A) 分子動能 (B) 活化能 (C) 反應機構 (D) 反應速率
- ( ) 8. 某氣相反應： $2\text{A}_{(g)} + \text{B}_{(g)} \rightarrow \text{C}_{(g)}$ ，其速率方程式可表示為  $R = k[\text{A}]^2[\text{B}]$ ，則在定溫下，將反應氣體壓力壓縮為原來的 2 倍時，反應速率為未壓縮時的多少倍？  
 (A) 16 (B) 8 (C) 4 (D) 2
- ( ) 9. 在常溫下測定反應： $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$  的反應速率，反應物的起始濃度與生成物的生成速率之實驗數據如附表，若此反應的反應速率定律式為  $R = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$ ，則請問  $x = ?$   
 (A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4
- | 實驗次數 | 反應物起始濃度 (M) |     | C 的生成速率 (M/s)        |
|------|-------------|-----|----------------------|
|      | A           | B   |                      |
| 1    | 0.1         | 0.2 | $4 \times 10^{-4}$   |
| 2    | 0.2         | 0.4 | $3.2 \times 10^{-3}$ |
| 3    | 0.1         | 0.6 | $3.6 \times 10^{-3}$ |
- ( ) 10. 承上題，請問反應速率常數 (k) 為下列何者？  
 (A)  $0.1 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (B)  $0.2 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (C)  $0.3 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (D)  $0.4 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
- ( ) 11. 下列何者可改變平衡常數？  
 (A) 反應物濃度 (B) 反應溫度 (C) 反應壓力 (D) 催化劑
- ( ) 12. 化學反應達平衡後，下列敘述何者錯誤？  
 (A) 各成分濃度會相同 (B) 正、逆反應速率相同  
 (C) 為動態平衡 (D) 顏色會保持固定

# 學後評量

- ( ) 13. 有一個反應之反應式如下。  
 $A_{(g)} + 3B_{(g)} \rightleftharpoons 2C_{(g)}$  已知達平衡時之濃度分別為  $[A]=1.125$ 、 $[B]=0.4$ 、 $[C]=0.6$  M，則平衡常數為？ (A) 0.2 (B) 0.8 (C) 3.75 (D) 5
- ( ) 14. 下列何者可使鉻酸鉀溶液變成橙色？  
(A) 氨水 (B) 氫氧化鈉 (C) 醋酸 (D) 以上皆可
- ( ) 15. 有一個已達平衡之溶液，其反應式如下。  
 $Fe_{(aq)}^{3+} + SCN_{(aq)}^- \rightleftharpoons FeSCN_{(aq)}^{2+}$  請問加入下列何者可使溶液顏色變淺？  
(A) NaOH (B)  $FeCl_3$  (C) KSCN (D)  $K_2FeSCN$
- ( ) 16. 承上題，請問加入下列何者可使平衡向右移動？  
(A)  $K_2FeSCN$  (B)  $H_2O$  (C)  $NH_4SCN$  (D) KOH
- ( ) 17. 有一密閉容器，其內部氣體已達平衡，反應式如下。  
 $2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)} + 56 \text{ kJ}$  請問下列敘述何者錯誤？  
(A) 降低溫度可使氣體顏色變深 (B) 減少氣體體積可使氣體顏色變深  
(C) 此反應為放熱反應 (D)  $NO_2$  為紅棕色氣體
- ( ) 18. 承上題，請問下列何種條件可使平衡向右移動？  
(A) 降低溫度 (B) 加入  $N_2O_4$  (C) 移除  $NO_2$  (D) 降低壓力
- ( ) 19. 下列反應式中，何者  $K_p = K_c$ ？  
(A)  $2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$  (B)  $2NH_{3(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$   
(C)  $PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$  (D)  $2HI_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + I_{2(g)}$
- ( ) 20. 取兩支乾淨比色管裝有不同濃度的  $FeSCN^{2+}$  溶液，編號甲、乙。將兩管一同置於內含日光燈的玻璃板上，使光源在下，眼睛在上面作偵測器。當兩管顏色之深淺強度相等時，甲溶液高度為 6 cm、乙溶液高度為 8 cm，現已知甲溶液的  $[FeSCN^{2+}]$  為 0.001 M，則乙溶液之  $[FeSCN^{2+}]$  為若干 M？  
(A)  $1.33 \times 10^{-2}$  (B)  $1.33 \times 10^{-3}$  (C)  $7.5 \times 10^{-3}$  (D)  $7.5 \times 10^{-4}$
- ( ) 21. 測量草酸鎂溶解度的實驗中，關於以丙酮沖洗沉澱物的操作，下列敘述何者錯誤？  
(A) 可洗淨表面雜質 (B) 可使沉澱物較易乾燥  
(C) 可溶解適量草酸鎂 (D) 可以滴管吸取丙酮沖洗沉澱物
- ( ) 22. 已知  $Ca(OH)_2$  之溶解度為 S (M)，則請問  $Ca(OH)_2$  之  $K_{sp}$  可以下列何者表示？  
(A)  $S^2$  (B)  $S^3$  (C)  $4S^2$  (D)  $4S^3$
- ( ) 23. 以過錳酸鉀滴定草酸鎂溶液時最適合的溶液溫度為何？  
(A)  $30^\circ C$  (B)  $50^\circ C$  (C)  $70^\circ C$  (D)  $90^\circ C$
- ( ) 24. 以過錳酸鉀滴定草酸鎂溶液，達滴定終點時，溶液顏色會變為淡粉紅色，是因為溶液中有下列何種離子？  
(A)  $MnO_4^-$  (B)  $Mn^{2+}$  (C)  $Mg^{2+}$  (D)  $K^+$
- ( ) 25. 已知  $Ag_3PO_4$  的  $K_{sp}$  為  $8.89 \times 10^{-17}$ ，則  $Ag_3PO_4$  於水中的溶解度為多少 M？  
(A)  $3.09 \times 10^{-6}$  (B)  $9.71 \times 10^{-5}$  (C)  $7.38 \times 10^{-5}$  (D)  $4.26 \times 10^{-5}$