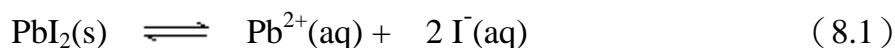


實驗八 碘化鉛溶解度積測定

- 目的
- 一. 訓練微溶鹽類的溶解度之測定，並計算溶解度積。
 - 二. 熟悉分光光譜分析方法。

原理 碘化鉛 (PbI_2) 是微溶化合物，在 20°C 下，其溶解度約為 0.002 M 。
 PbI_2 溶液反應之方程式如下：



溶解度積表示如下：

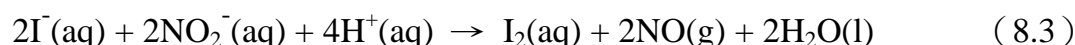
$$K_{\text{sp}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^{-}]^2 \quad (8.2)$$

(8.2) 表示在任何含有 PbI_2 的系統中，當 PbI_2 固體與其離子保持平衡，且溫度一定時， $[\text{Pb}^{2+}]$ 與 $[\text{I}^{-}]^2$ 的乘積為定值。

本實驗中的 B 部份：將 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 與 KI 取幾種不同的比例混合，所形成的黃色 PbI_2 將與溶液中過量的 Pb^{2+} 或 I^{-} 維持平衡，然後計算求得 K_{sp} 。上述的混合液，我們是藉形成 PbI_2 沉澱使反應趨於平衡，進一步測得留在溶液中的 $[\text{Pb}^{2+}]$ 與 $[\text{I}^{-}]$ 。溶液中平衡的 $[\text{I}^{-}]$ ，可由測得的吸收度和檢量曲線關係求得；而平衡的 $[\text{Pb}^{2+}]$ 可由最初的 $[\text{Pb}^{2+}]$ 、平衡的 $[\text{I}^{-}]$ 及反應式 (8.1) 中 Pb^{2+} 與 I^{-} 間形成沉澱之相關計量式求得。

本實驗中的 C 部份：首先沈澱 PbI_2 ，並洗去殘餘離子，然後再將黃色的 PbI_2 沈澱溶解在含有惰性鹽（例如 KNO_3 ）的溶液中，使成飽和溶液，然後計算求得 K_{sp} 。C 部份是從 B 部份的另一方向來進行，我們藉溶解 PbI_2 固體來使反應趨於平衡，進一步測得溶液中的 $[\text{Pb}^{2+}]$ 與 $[\text{I}^{-}]$ 。溶液中平衡的 $[\text{I}^{-}]$ ，可由測得的吸收度和檢量曲線關係求得；而平衡的 $[\text{Pb}^{2+}]$ 則可直接藉由反應式 (8.1) 中 Pb^{2+} 與 I^{-} 間形成沉澱之相關計量式求得。

碘離子的濃度可以使用吸收光譜法測定（吸收度和檢量曲線的關係），雖然 I^{-} 在水溶液中為無色，但它易被氧化成棕色的 I_2 。碘分子在波長 525nm 附近有很強的吸收，因此，可先將不溶解的 PbI_2 沉澱自溶液中除去，再用 KNO_2 在稀酸下將溶液中的 I^{-} 幾乎完全氧化成 I_2 ，然後選擇 525 nm 波長測吸收度，再由吸收度定量。



器材 試管，試管架，封口膜，50mL 燒杯，50mL 量筒，10mL 量筒，滴管，離心機，離心管，分光光度計 (sp-20)，試液管

藥品 $0.012\text{M Pb}(\text{NO}_3)_2$ (內含 0.20M KNO_3)， 0.20M KNO_3 ， 0.02M KNO_2 ， 0.030M KI (內含 0.20M KNO_3)， 6M HCl

注意事項

1. 離心機的使用方法，請參照儀器上的標示說明。
2. 離心管盛裝溶液時，不得超過離心管 3/4 的高度。
3. 離心管須對稱放置，質量須相當 (mass balance) 並記下放置處的編號。(可用同尺寸的離心管，內裝等體積的水，使質量相當。)
4. 離心機的轉速不可太快，3000 rpm 以下！當離心機停止轉動時，方可取出離心管，不可為了省時，而以手停止離心機的轉動。
5. 本實驗由 3 組同學 (6 人) 完成：5 人作試管 1~5 號 (1 人 1 支試管)，1 人作檢量曲線 (試管 6-10 號)，6 人共用一台 sp-20。

實驗步驟

A. 準備工作

1. 將 5 個 50mL 燒杯，5 支 10mL 量筒和 5 支 50mL 量筒分別貼上標籤： $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ，KI， KNO_3 ， KNO_2 ，KI 稀。
2. 依表 8.1，分別以指定的量筒量取試劑，並倒入貼上標籤的燒杯中。

表 8.1 沈澱 PbI_2 所需試劑的體積 (mL)

試劑	0.012 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (內含 0.2 M KNO_3)	0.030 M KI (內含 0.2 M KNO_3)	0.20M KNO_3	0.020M KNO_2	KI 稀 (0.010M KI)
mL	32.0	26.0	20.0	42.0	17.0

B. 以不同比例混合 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 與 KI 來測定 PbI_2 的溶解度積：(1-4 號試管)
(在本實驗中，1-4 號試管內的試劑體積，必須精確測量。)

1. 一人取一支乾淨的試管，貼上標籤並標號之，置於試管架上固定位置。
2. 以指定的量筒取 5.0mL 的 0.012M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液注入試管中。
3. 依表 8.2，以指定的量筒取該編號所需的 0.030M KI 溶液注入試管中；再以指定的量筒取該編號所需的 0.20M KNO_3 溶液加到試管中，使得試管的總體積成為 10.0mL。每支試管最後混合物的組成如表 8.2。
4. 以封口膠膜 (parafilm) 封住試管，每隔幾分鐘上下搖動一次使混合均勻。(這 4 支試管，如果上下搖動不夠，則 PbI_2 無法完全沈澱。因此，每支試管至少搖動 15 分鐘，然後靜置 4 分鐘，讓 PbI_2 固體沈澱下來。)

表 8.2 沈澱 PbI_2 所用試劑的體積 (mL)

試管	0.012M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0.030M KI	0.20M KNO_3
1	5.0	2.0	3.0
2	5.0	3.0	2.0
3	5.0	4.0	1.0
4	5.0	5.0	0.0
5 (50mL beaker)	10.0	10.0	0.0

- 將試管內上層的溶液 (較不含沉澱) 倒入離心管中, 直到 3/4 滿, 並離心約 3 分鐘, 使 PbI_2 沈澱與溶液分離。再將離心管內的上清液倒入另一支乾淨的離心管中。(假如還有固體或黃色物留在液體中, 仍須再離心除去。)
- 以乾淨的滴管和量筒取 3.0mL 離心後的溶液 (步驟 5) 加入乾淨的試液管中, 再以指定的量筒取 3.0mL 的 0.02M KNO_2 溶液倒入試液管中, 並加入 2 滴 6M HCl, 立刻用封口膜封住試液管的管口, 並以姆指按壓管口, 上下顛倒緩慢搖動, 使混合均勻及趕走氣泡, 再測其吸收度 (或 %T)。
- 利用檢量曲線或方程式 ($A = kc + \text{constant}$, 式中 A 表吸收度, 而 c 表待測濃度) 之斜率, 將可直接獲得平衡時的 $[\text{I}^-]$ 。

C. 測定 PbI_2 飽和溶液的溶解度積: (5 號試管)

- 依表 8.2, 加入大約 10.0mL 0.012M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液與 10.0mL 0.030M KI 溶液至 5 號 50mL beaker 中。混合後搖動約一分鐘左右, 然後靜置 4 分鐘, 讓固體沈澱, 再傾倒丟棄上面溶液約 15mL。
- 將 5 號 50mL beaker 中剩餘的溶液及固體全部倒入離心管中, 離心分離, 倒棄溶液。將剩餘的固體部份, 加入 3mL 0.20M KNO_3 , 搖動離心管 (使固體中多餘的 Pb^{2+} 及 I^- 洗出), 再經離心分離, 倒去液體。(經過以上的步驟, 即可製備出較純的 PbI_2 固體。)
- 加入 0.20M KNO_3 溶液到含 PbI_2 固體的離心管中, 直到離心管約 3/4 滿。
- 以封口膠膜 (parafilm) 封住離心管, 每隔數分鐘搖動一次, 直到 PbI_2 溶液達飽和為止。(假如離心管沒有搖動均勻, 則 PbI_2 無法充分溶解。因此至少搖動 15 分鐘, 然後靜置 4 分鐘, 讓固體沈澱下來。)
- 將離心管離心約 3 分鐘, 使 PbI_2 沈澱與溶液分離。再將離心管內的上清液倒入另一支乾淨的離心管中。(假如還有固體或黃色物留在液體中, 仍須再離心除去。)

6. 重複 B 部分的步驟 6、7，分析上述澄清液。

* 檢量曲線 (Calibration Curve) 的作法

由於儀器的因素，將由某一分光光度計所獲得的檢量曲線應用於其他分光光度計的定量分析上，可能會產生很大的誤差。因此，必須對每一台儀器作檢量曲線圖（即吸收度各組皆須測量），才能得到較正確的結果。

1. 將分光光度計的波長調至 525nm，再將試液管內裝 3mL 蒸餾水、3.0mL 0.02M KNO_2 及 2 滴 6M HCl 做為空白試液：
 - a. 樣品槽無試液管且蓋子蓋上時，此時指針讀數應為 0%T；若指針讀數不是剛好在 0%T，以歸零鈕調整。
 - b. 再將空白試液放入樣品槽中，蓋上樣品槽的蓋子（試液管上的白線與樣品槽內的參考記號對齊），此時指針讀數應為 100%T；若指針讀數不是剛好在 100%T，轉動 100%T 調整鈕使指針讀數為 100%T。
 - c. 重複核對 100%T 與 0%T 至有很好的再現性。
2. 取 5 支乾淨的普通試管放置於試管架上，並標號 6 到 10。
3. 依表 8.3，依序加入下列溶液到 6-10 號試管。以指定的量筒分別取該編號所需的 KI 稀 (0.010M KI 溶液)、接著分別取該編號所需的蒸餾水、分別取 5.0mL 0.020M KNO_2 溶液、再分別加入 3 滴 6M HCl，使每支試管均有 10.0mL 的溶液。

表 8.3 檢量曲線 所用試劑的體積 (mL)

試管	KI 稀	蒸餾水	0.02M KNO_2	6M HCl
6	1	4	5.0	3 滴
7	2	3	5.0	3 滴
8	3	2	5.0	3 滴
9	4	1	5.0	3 滴
10	5	0	5.0	3 滴

4. 用封口膜封住試管的管口，上下顛倒緩慢搖動，使混合均勻及趕走氣泡。將試管內的溶液倒入試液管中約八分滿，再測其吸收度（或 %T）。（若試液管中仍有氣泡，用封口膜封住試液管的管口，上下顛倒緩慢搖動，以趕走氣泡。）
5. 對每一 KI 水溶液，以 A(或由測得的 %T 以式 (7.4) 計算出吸收度 A) 對 c 作圖，參照實驗七步驟 C8 的方法，求得檢量曲線。
6. 實驗後的廢液請倒入廢液桶中！

實驗八 碘化鉛溶解度積測定

實驗前問題

學系 _____ 學號 _____ 姓名 _____ 組別 _____ 日期 _____

- 用文字敘述 PbI_2 溶解度積(K_{sp})的定義。
 - 由文獻(化學課本, 圖書館裡的化學字典、手冊、百科全書, <http://www....>)查出 PbI_2 的 K_{sp} 值。
- 若取 7.0mL 0.012M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 與 7.0mL 0.030M KI 混合, 請回答下列問題:

問題	答案	計算過程
1. 最初的 Pb^{2+} 莫耳數 = ? mole		
2. 最初的 I^- 莫耳數 = ? mole		
3. 若平衡時 $[\text{I}^-] = 8.4 \times 10^{-3} \text{ M}$, 則平衡的 I^- 莫耳數 = ? mole		
4. 沈澱出的 I^- 莫耳數 = ? mole		
5. 沈澱出的 Pb^{2+} 莫耳數 = ? mole		
6. 平衡的 Pb^{2+} 莫耳數 = ? mole		
7. 平衡時 $[\text{Pb}^{2+}] = ? \text{ M}$		
8. PbI_2 的 $K_{\text{sp}} = ?$		

實驗八 碘化鉛溶解度積測定

實驗報告

學系 _____ 學號 _____ 姓名 _____ 組別 _____ 日期 _____

結果（網底的空格為觀察或記錄之數據，其餘則填入計算數據）

* 檢量曲線（必須先得到檢量曲線，才能計算 B、C 部份的結果）

試管編號	6	7	8	9	10
$[I^-]$, M	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005
透光百分率, %T					
吸收度, A					

$[I^-]$ 的檢量曲線:以吸收度 (A) 對碘離子濃度 ($[I^-]$) 作圖

(請使用方格紙, 橫座標為濃度, 縱座標為吸收度)

直線方程式: $A = kc + \text{constant}$ 或 $y = mx + c$ (y:吸收度, m:直線的斜率, x:
 $[I^-]$)

計算過程:

B、C. 求 PbI_2 的溶解度積

試管 1 - 4 號：

平衡的 $[\text{I}^-]$ 可以使用吸收光譜法測定（吸收度和檢量曲線的關係）；但要得到 PbI_2 的 K_{sp} 還必須知道平衡的 $[\text{Pb}^{2+}]$ 。因為溶液中含有過量的 Pb^{2+} 或 I^- ，所以無法直接利用 $[\text{Pb}^{2+}]$ 與 $[\text{I}^-]$ 間的化學計量關係來求得平衡的 $[\text{Pb}^{2+}]$ ；而必須由每一混合溶液起始的 I^- 和 Pb^{2+} 的莫耳數，平衡的 $[\text{I}^-]$ ，以及反應式 (8.1) 中 Pb^{2+} 與 I^- 間形成沉澱之相關計量式才可算出平衡的 $[\text{Pb}^{2+}]$ ，然後求得 PbI_2 的 K_{sp} 。

	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{PbI}_2(\text{s})$	
起始的莫耳數(已知)	Pb_0^{2+}	I_0^-
- 沉澱的莫耳數(未知)	a	2a (化學計量的關係)
溶液中平衡的莫耳數	$\text{Pb}_0^{2+} - a$	$\text{I}_\text{平}^-$ (由吸收度換算)

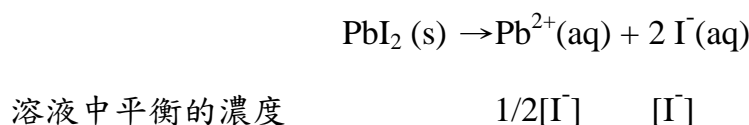
由以上知 沉澱的 I^- 莫耳數(2a) = $\text{I}_0^- - \text{I}_\text{平}^-$

故 沉澱的 Pb^{2+} 莫耳數(a) = $(\text{I}_0^- - \text{I}_\text{平}^-) \div 2$

平衡的 Pb^{2+} 莫耳數($\text{Pb}_0^{2+} - a$) = $\text{Pb}_0^{2+} - (\text{I}_0^- - \text{I}_\text{平}^-) \div 2$

試管 5 號：（飽和溶液）

平衡的 $[\text{I}^-]$ 可以使用吸收光譜法測定（吸收度和檢量曲線的關係）；而平衡的 $[\text{Pb}^{2+}]$ 則與試管 1 - 4 號的計算方法不同。因為試管 5 號是飽和溶液，所以可以直接利用 $[\text{Pb}^{2+}]$ 與 $[\text{I}^-]$ 間的化學計量關係來求得平衡的 $[\text{Pb}^{2+}]$ 。



(一) 計算平衡的 $[I^-]$

試 管	1	2	3	4	5
0.012MPb(NO ₃) ₂ (mL)	5.0	5.0	5.0	5.0	飽和的 PbI ₂ 溶液
0.030M KI (mL)	2.0	3.0	4.0	5.0	
0.20MKNO ₃ (mL)	3.0	2.0	1.0	0.0	
總體積(mL)	10.0	10.0	10.0	10.0	
溶液的吸光度					
平衡的 $[I^-]$ (mol/L) [將測得的吸光度代入檢量曲線 (或將吸光度代入檢量曲線方程式), 所求得的 x 值乘 2, 即為 平衡的 $[I^-]$ 。]					

(二) 計算平衡的 $[Pb^{2+}]$ 及 溶解度積

試 管	1	2	3	4	5
1. 最初的 Pb ²⁺ 莫耳數 ($\times 10^{-5}$)	6.0	6.0	6.0	6.0	不 必 填 寫
2. 最初的 I ⁻ 莫耳數 ($\times 10^{-5}$)	6.0	9.0	12.0	15.0	
3. 平衡時的 I ⁻ 莫耳數 ($\times 10^{-5}$) = 表(一)平衡的 $[I^-]$ \times 總體積(L)					
4. 沈澱的 I ⁻ 莫耳數 ($\times 10^{-5}$) = 最初的一平衡的 I ⁻ 莫耳數					
5. 沈澱的 Pb ²⁺ 莫耳數 ($\times 10^{-5}$) = 沈澱的 I ⁻ 莫耳數 $\div 2$					
6. 平衡的 Pb ²⁺ 莫耳數 ($\times 10^{-5}$) = 最初的一沉澱的 Pb ²⁺ 莫耳數					
7. 平衡時 $[Pb^{2+}]$					
8. $K_{sp}(PbI_2)$ ($K_{sp} = [Pb^{2+}][I^-]^2$)					
9. K_{sp} 的平均值					

問題

1. (1) 為何 Pb^{2+} 與 I^- 不用 1:2 比例混合 (指莫耳數)? 請簡略說明。

 - (2) 若 Pb^{2+} 與 I^- 的莫耳數比值稍微大些或小點 (5% 以內) 是否就可滿足本實驗? 請簡略說明。

 - (3) 請用本實驗中的比值加以討論之。
-
2. 請用文獻資料 PbI_2 的 K_{sp} 值與本實驗結果比較之並計算相對誤差。請說明原因及改進辦法。

3. 請寫出 2~3 種測量溶解度的方法，並分別敘述之。

4. 氯化鈉 (NaCl) 有沒有溶解度積？為什麼？

討論

