

科目：普通化學實驗

題目：Chemical Equilibrium (化學平衡)

系級：醫學系一年級

組別：第 28 組

作者：曾士剛 B101099101

實驗日期：2010 年 11 月 04 日

目錄：

一、實驗動機與目標：	P1
二、實驗原理與原則：	P1
三、實驗材料與步驟：	P2
四、實驗數據紀錄表：	P3
五、實驗問題與討論：	P5
六、參考資料與文獻：	P6

一、實驗動機與目標：

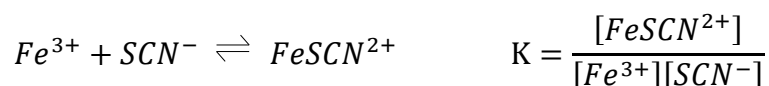
在高中的時候，大部分同學都一定做過「 FeSCN^{2+} 」的比色管實驗，將光源放在比色管下方，當顏色一樣時測量它們的高度並計算濃度，並計算反應平衡常數。由於比色的過程都是由肉眼判斷，大家意見十分分歧，而且「濃度越高」越是「難以判斷」，所以最後老師在打成績時，告訴我們：「只要實驗結果的『數量級』在正負一之內，都可以接受！」

然而藥品在人體內，有時些微誤差就會造成效果的偏離，應該控制在正負 0.1% 才對，為了有較精準的濃度判斷，必須借助機器與一些濃度變化相關定律的幫助，而此實驗選用的分光光度計與比爾氏定律，就是其中最著名的方法。最後，在此次的實驗，我們也希望能達到以下的目標：

- (1) 學習此次實驗中的相關化學錯合反應。
- (2) 熟悉分光光度計的原理與其操作的方法。
- (3) 了解比爾氏定律的內容及其用途上的限制。
- (4) 序列稀釋的注意事項與檢量線的製作方法。

二、實驗原理與原則：

- (1) 相關的化學方程式：



- (2) 分光光度計原理、比爾氏定律與檢量線：

- a. 當某一單色光射入某一均質溶液時，若溶液的濃度越高，則透射光的強度與原光源的強度比值就越低。

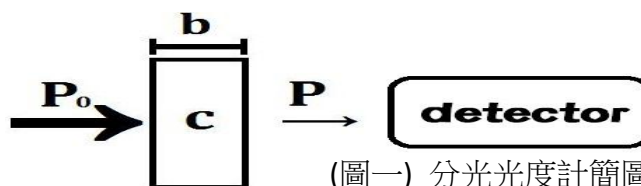
- b. $\text{percent transmittance} = \text{透光百分率} = \%T \equiv \frac{\text{透光強度 } P}{\text{源光強度 } P_0} \times 100\%$

- c. $\text{Absorbance} = \text{吸光率} = \text{Abs} \equiv -\log T = kM = \epsilon bc$

→ 符號解釋： ϵ 莫耳吸光係數 b 光徑長 (cm) c 液體濃度 (M)

- e. 分光光度計原理如

右圖一，矩形為裝填溶液的 Cuvette，而右邊的感知器則



(圖一) 分光光度計簡圖

可以將光源訊號轉為電子訊號，並將吸光率顯現於面板。

- d. 以濃度為 x 軸 Abs 為 y 軸，可以繪製出一濃度對應吸光率的「檢量線」，對於未知濃度的樣品，可以藉由測量其吸光率，回推算其濃度。

※此方法僅適用於一定的濃度範圍，在高濃度的溶液之中，分子之間吸引力過強，可能會使檢量線不成線性關係。或是在測量螢光的分光光度計實驗時，過多的分子會吸收掉部分的螢光，以致由數值回推的濃度比實際濃度低。

所以在 $\%T=28\% \sim 90\%$ 或 $\text{Abs}=0.050 \sim 0.550$ 的數據有高可信度，超過則須修正或稀釋樣品濃度使其落在有效範圍。

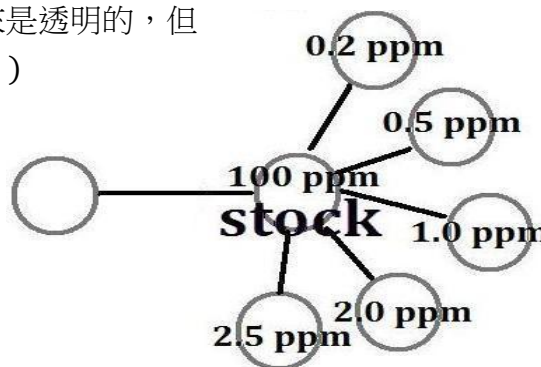
(3) 分光光度計的使用：

- 需熱機至少二十分鐘，光源輸出才會穩定。
- 第一次校正需使用黑色 **Cuvette**，光線完全無透射，完成歸零。
- 第二次校正，則在測定樣品前，放入只含溶劑與共同溶質的空白溶液，完成歸零。（空白溶液雖然看起來是透明的，但是仍會少許吸收光線，故須扣除。）

(4) 此次實驗序列稀釋方式類似右圖：

(5) 本實驗中所做的假設：

此實驗中假設在高濃度過量的鐵離子水溶液中，所有的 SCN^- 會完全反應，而根據反應方程式，當此假設成立時， $[\text{FeSCN}^{2+}] \approx [\text{SCN}^-]_{\text{原始}}$



(圖二) 序列稀釋示意圖

三、實驗材料與步驟：

(1) 實驗準備與藥品配置：

- 0.100 M HNO_3 100 mL：取用（老師準備的）1 M HNO_3 10.00mL 置於 100 mL 的容量瓶，加水至標線並均勻混和。（0.1 M 的硝酸仍是有腐蝕性的，沾到必須沖以大量清水）
- 2.00 mM $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 27 mL：取 27.00 mL 0.1 M HNO_3 加入（老師會在準備適中使用 micropipette 加入）0.27 mL 2 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 。（該物質對環境有危害，在地下水中有蓄積作用，必須回收廢液。）
- 2.00 mM NH_4SCN 16.00 mL：由老師準備，統一使用。
- NaF 粗秤約 0.1 g（此為定性實驗用）
- 重要實驗器材：安全吸球+移液管、分光光度計、Cuvette。

(2) 定性實驗 (Ionic Equilibrium)：

- 於試管中加入 12.00 mL 水，並加入「一滴」0.200 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和「一滴」0.200 M NH_4SCN 。（※看的到顏色即可，不要加多！）
- 將步驟 a. 中配置的溶液均勻混和後，平分於試管 I.II.III.IV.，並至一張白紙於四支試管之後，確定顏色一樣深。
- 在試管 II. 加入 2 滴 0.200 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 。
- 在試管 III. 加入 2 滴 0.200 M NH_4SCN 。
- 在試管 IV. 加入 0.1 g NaF。
- 混和均勻後，比較四支試管與先前顏色的差異。

(3) 標準溶液製備：

- 取五支乾淨的試管及一個乾淨的錐形瓶，分別標為 I.II.III.IV.V 和 Stock。
- 將 8.00 mL 0.200 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 移液至標為 Stock 的錐形瓶中。
- 於瓶中再加入 2.00 mL 2.00 mM NH_4SCN 和 5 mL 0.100 M HNO_3 ，均勻混和。（置一張白紙於瓶後，必須確定完全混和）

d. 試管 I~V 依照以下配方置入藥品： (表一) I~V 配方表

藥品 \ 試管	I	II	III	IV	V
Stock (mL)	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
0.100 M HNO_3 (mL)	9.00	8.00	7.00	6.00	5.00
總體積 (mL)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00

(4) 平衡反應溶液：

a. 選定五支試管，標上 A.B.C.D.E。

b. 試管 A~E 依照以下配方置入藥品： (表二) A~E 配方表

藥品 \ 試管	A	B	C	D	E
2.00 mM $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (mL)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
2.00 mM NH_4SCN (mL)	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
H_2O (mL)	4.00	3.00	2.00	1.00	0.00

(5) 分光光度計使用：

- 將輸出光的波長設定於 460 nm → 此為實驗值，由老師設定
- 第一次校正需使用黑色 Cuvette，完成歸零，由老師完成。
- 第二次校，於 Cuvette 裝入 0.100 M HNO_3 為空白溶液 Blank，按下功能鍵中的 0 Abs 鍵，以完成歸零。
- 將 Blank 取出，置入裝有待測液體的 Cuvette (包含 I~V 和 A~E)，直接記錄數值，不須再按任何按鍵！

※Cuvette 使用注意事項：

- Cuvette 外側務必擦拭乾淨，不得留下指紋或水紋。
- 只能拿 Cuvette 霧面一側的上部分，以防刮傷。
- 裝入待測液時不宜過快，避免氣泡產生。
- Cuvette 有標記的一側需朝向有白色標記的一面。
- 在裝溶液時由低濃度測往高濃度可以減少誤差。

(6) 將數值紀錄於紀錄表中，以 I~V 的數據製作檢量線，並分別在(表六)中算出各試管中物質的濃度，以計算平衡常數 K。

四、實驗數據紀錄表：

Chemical Equilibrium 實驗結果

定性實驗觀察 (Ionic Equilibrium)：

(表三) 定性實驗觀察表

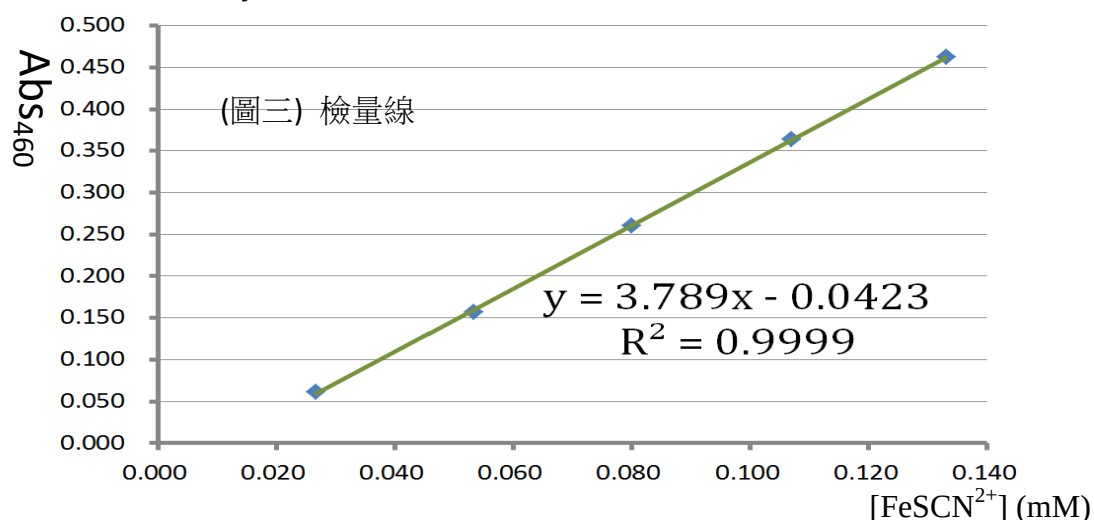
SYSTEM	OBSERVATIONS (color changes)
Fe / SCN^- reaction	+++ → (紅)
Fe / SCN^- mixture + additional Fe	++++ → (變深)
Fe / SCN^- mixture + additional SCN^-	++++ → (變深)
Fe / SCN^- mixture + $\text{NaF}_{(s)}$	000 → (無色)

A₄₆₀ of Standard solutions

(表四) 標準溶液與其吸光率表

Standard solution	[FeSCN ₂₊] (mM) -x	A ₄₆₀ --y
Standard solution I	(2 × 2 ÷ 15 × 0.1 =) 0.0267	0.061
Standard solution II	(2 × 2 ÷ 15 × 0.2 =) 0.0533	0.157
Standard solution III	(2 × 2 ÷ 15 × 0.3 =) 0.0800	0.260
Standard solution IV	(2 × 2 ÷ 15 × 0.4 =) 0.107	0.364
Standard solution V	(2 × 2 ÷ 15 × 0.5 =) 0.133	0.462

Standard curve: $y = 3.789x - 0.0423$ $r = 0.9999$



(表五) A~E 與其吸光率表

Sample	A ₄₆₀	[FeSCN ₂₊] _{eq}
A	0.066	0.0286
B	0.151	0.0510
C	0.257	0.0790
D	0.427	0.126
E	0.456	0.132

Calculate the values of [Fe³⁺]_{eq}, [SCN⁻]_{eq}, and the value of K_c, the equilibrium constant of sample A ~ E

(表六) 平衡常數計算 $K_c = \frac{[\text{FeSCN}_{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} [\text{SCN}^{-}]_{\text{eq}}}$

	Initial concentrations		Equilibrium concentrations			K
	[Fe ³⁺] _i (M)	[SCN ⁻] _i (M)	[FeSCN ₂₊] _{eq} (M)	[Fe ³⁺] _{eq} (M)	[SCN ⁻] _{eq} (M)	
A	1.00 × 10 ⁻³	2.00 × 10 ⁻⁴	2.86 × 10 ⁻⁵	9.70 × 10 ⁻⁴	1.71 × 10 ⁻⁴	172
B	1.00 × 10 ⁻³	4.00 × 10 ⁻⁴	5.10 × 10 ⁻⁵	9.49 × 10 ⁻⁴	3.49 × 10 ⁻⁴	154
C	1.00 × 10 ⁻³	6.00 × 10 ⁻⁴	7.90 × 10 ⁻⁵	9.21 × 10 ⁻⁴	5.21 × 10 ⁻⁴	165
D	1.00 × 10 ⁻³	8.00 × 10 ⁻⁴	1.26 × 10 ⁻⁴	8.74 × 10 ⁻⁴	6.74 × 10 ⁻⁴	214
E	1.00 × 10 ⁻³	1.00 × 10 ⁻³	1.32 × 10 ⁻⁴	8.68 × 10 ⁻⁴	8.68 × 10 ⁻⁴	175

※[Fe³⁺]_{eq} = [Fe³⁺]_i - [FeSCN₂₊]_{eq} [SCN⁻]_{eq} = [SCN⁻]_i - [FeSCN₂₊]_{eq}

$$K_{\text{average}} = 176 \quad K_{\text{error}} = 22.7$$

五、實驗問題與討論：

(1) 問題討論：

a. Q：在此次的實驗中有那些假設？

A：①此實驗中假設在高濃度過量的鐵離子水溶液中，所有的 SCN^- 會完全反應，而根據反應方程式，當此假設成立時， $[\text{FeSCN}^{2+}] \approx [\text{SCN}^-]_{\text{原始}}$

②在配置2.00 mM $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 27 mL 時，假設加入0.27 mL 2 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 時，體積變化量可以忽略。

b. Q：為什麼無法確定標準溶液中，反應平衡常數K的值？

A：因為我們假設 $[\text{SCN}^-]_{\text{反應後}} = 0$ ，在計算K值時分母會是 0。

c. Q：用K的平均值去回算標準溶液中的 $[\text{SCN}^-]$ ，並說明反應是否完全？

$$A: K = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}$$

$$\text{所以在 I 管中 } 176 = \frac{2.67 \times 10^{-5}}{0.107 \times [\text{SCN}^-]} \text{ 得 } [\text{SCN}^-] = 1.42 \times 10^{-6} \text{ M}$$

I 管誤差為：5.31% 以此類推得五管誤差都為：5.31%

由此可知反應是「不完全」的。

d. Q：說明 Transmittance 和 Absorbance 之間的關係？

A： $\text{Abs} \equiv -\log T$

e. Q：說明分光光度計的使用細節。

A：①需熱機至少二十分鐘，光源輸出才會穩定。

②第一次校正需使用黑色 Cuvette，光線完全無透射，完成歸零。

③第二次校正，則在測定樣品前，放入只含溶劑與共同溶質的空白溶液，完成歸零。（空白溶液雖然看起來是透明的，但是仍會少許吸收光線，故須扣除。）

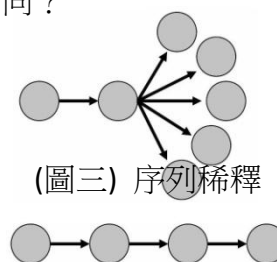
④將空白溶液取出，置入裝有待測液體的 Cuvette，直接記錄數值，不須再按任何按鍵！

f. Q：如果吸光率的讀值超出了我們所做的檢量線，可以直接帶入嗎？

A：不行！因為檢量線的有效範圍僅止於我們所取的最低與最高濃度，超出的範圍可能就已經不是此線性關係，甚至不成線性，例如在螢光分析時，高濃度的溶液會產生「消光效應」，因為有些分子反射的光被其他基態分子吸收，濃度上升與光強度上升的不成正比。

g. Q：為什麼化學分析和生化分析常用的序列稀釋會不同？

A：右上圖為化學分析(尤其是微量分析)常用之稀釋方法，因為微量分析在溶液稀釋的過程中，如果產生誤差，右下圖的方法則會使每一個標準溶液都產生誤差。而在生化分析時，通常反應要有數量級的差距才會明顯，例如原菌濃度為 10^8 / mL，則 10^7 / mL 會比 5×10^7 / mL 的反應有較明顯的差距，而且在稀釋過



程中，也較可以容忍小範圍的誤差。

h. Q：為什麼 **Cuvette** 要裝 3/4 滿？

A：超過容易灑出來，而且沒有其必要性，只要溶液高度有在光線射入的範圍之內即可。

(2) 實驗誤差可能產生的原因：

- 序列稀釋的操作不確實，或是在尚未混合均勻時就進行下一個步驟。
- 未混合均勻就放入分光光度計測量讀數，或分光光度計本身的誤差。
- Cuvette** 上有指紋、不乾淨或內有氣泡都會影響吸光值。
- 在第二次校正中，放入的不是 0.100 M HNO_3 。
- 在使用 **Cuvette** 測量樣品時，不是由低濃度往高濃度，又沒有清洗和潤洗，會有明顯的誤差。
- 在此次實驗中，在試管 D 中，不小心多加了一些硝酸鐵， $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}$ 應該比紀錄值高，造成試管 D 的平衡常數偏高。

(3) 實驗的感想與建議：

- 在做實驗時，取一張白紙，在放到分光光度計之前先用肉眼比色一下，是最簡單降低誤差的方法，但是很多人都跳過了……。
- 或許我們可以嚴苛地把分光光度計的操作列為現場評分，這樣速度就會迅速很多了……，就不需要等那麼久，也不會如此混亂了。
- 我希望試管、安全吸球和移液管可以多一點，實驗起來會比較方便。
- 標準溶液的濃度希望可以由我們自己決定，順便從中學習。

六、參考資料與文獻：

- (1) Sandra Kiselica: *Fundamentals of Analytical Chemistry*。USA: THOMSON。Douglas A. Skoog、Donald M. West、F. James Holler、Stanley R. Crouch。
- (2) Rendina, George: *Experimental Methods in Modern Biochemistry*。W. B. Saunders Company。pp. 46-55
- (3) Guy, R. G.: *Syntheses and Preparative Applications of Thiocyanates in Chemistry of Cyanates and Their Derivatives*。New York: Patai。John Wiley。