

高等學校交流講義

半微定性分析

中南礦冶學院陳嘉友編

(內部交流 * 僅供參考)

中央人民政府高等教育部教材編審處

半 微 定 性 分 析

書號(8040)

新華書店上海發行所總經售

商務印書館上海廠印刷

一九五四年十月上海第一次印刷

印數 1-1,130

字數 106,000

定價 7.100

半微定性分析目錄

第一章 緒論	1
第二章 陽離子第一組	12
第三章 陽離子第二組	27
第四章 陽離子第三組	49
第五章 陽離子第四組	54
第六章 陽離子第五組	106
第七章 陰離子分析	117

第一章 緒論

§ 1 分析化學的對象及任務

分析化學為研究物質及其混合物的組成的化學，其任務有二：一為鑒定樣品中各成分元素或離子，屬於定性分析部分研究，二為測定樣品中各組成部份數量上之比例關係，屬於定量分析部分研究，檢出樣品中各成分元素或離子之後，才能進行測定樣品中各組成部份數量關係，故定性分析先於定量分析，在礦石分析中，雖已知礦石之主要成分（如已知鉛鋅礦中必含鉛鋅），亦必需進行定性，明確其所含元素，才可能選擇此礦石最適當之定量方法。

分析化學（特別是定性分析）有巨大的科學的實用上的及教育上的意義，就科學方面言之，可增廣我們自然界之知識領域，在與化學隣近科學中如礦物學，地質學，岩石學，生理學，微生物學以及醫藥，農業等，分析化學均起重大作用，就實用方面言之，在現代工廠中，礦山口，選礦廠中，都有分析實驗室之設置，以期提高總生產量，增進商品之質量并降低商品之成本，因此，著名冶金家巴甫洛夫院士說任何一個技術家首先就應該好好了解分析化學¹，就學校教育上言之，除能培養精密科學實驗技術，發展觀察力等外，尚能將普通化學中所示之定律及學說如電離學說，溶度積，化學平衡氧化及還原等，應用到分析化學中，更得到明確的理解。

§ 2. 定性分析方法

研究物質組成之定性分析方法，均根基於組成物質中之原子，離子或分子之不同化學性質及物理性質，前者稱化學分析法，後者稱物理分析法。

所謂化學分析法，乃根據物質在溶液中，某些離子性質相似而又與另外某些離子性質相異，加入某種或某些試劑，使性質相同之某些離子沉澱析出，而另外某些離子仍留存於溶液中，藉過濾或離心分離後，再由沉澱進一步分離，最後鑒定之，在分析過程中，欲求其分析完全成功，沉澱必求其完全，分離必求其徹底，然後鑒定才可能可靠

各離子鑑定方法，視各離子性質而異，通常藉視覺間亦藉嗅覺而進行辨認，其法有。

1. 與試劑作用，發生變色反應；
2. 與試劑作用，生成各種形狀及各種顏色之沉澱或將沉澱溶解；
3. 與試劑作用，放出氣體，由氣體之顏色或氣體再與其他試劑作用，而辨認之。

所謂物理分析法乃根據物質之物理性質，進行分析工作，其最通常者有光譜分析，光分析，放射性分析，磁性分析等，

由於物理分析法，有高度之靈敏性及操作上之迅速完成，物理分析法已獲得廣泛之應用，例如很多性質相近之元素（如銻及鉛等）之鑑定，主要用物理方法。

近來化學及物理分析法常常結合并用，特別在鑑定物質中之雜質及痕跡物時，分析上常開始採用化學方法，再終結用物理方法以鑑定個別元素或其他化合物。

§ 3. 常量，微量和半微量分析

依照分析樣品之質量，所取溶液之容積及個別分析操作和方法所應用之技術，可分為常量，微量及半微量定性分析。

常量分析所用樣品，通常為一克（金屬及合金用 0.5 克，樣品溶解後溶液之容積調配至 20—30 毫升）大多數反應在試管中進行，因此，有時稱之為試管分析。

微量分析所用樣品，通常為 1—10 毫克，溶液之容積為 0.01—0.1 毫升，在分析過程中所用儀器十分小巧玲瓏，且運用點滴反應（§ 8），其所用試劑具高度靈敏性，雖樣品中所含某些組成部份之量甚少，亦能檢出。

半微量分析恰介乎常量及微量之間，一方面採用常量分析之系統，另一方面採用微量分析之點滴反應，其特色有四：（1）所用樣品質量僅為常量 $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{25}$ 即約為 50 毫克固體樣品，溶液之容積約為 1 毫升（20—25 滴），在實施沉澱，分離，洗滌等手續時，溶液之容積通常亦

不超過1毫升。(2)鑑定時祇用數滴溶液與試劑反應而在反應紙上，點滴板上，錶玻璃上，玻片上或坩堝蓋上混合，以進行反應，(3)藉離心機使沉澱與溶液迅速分離，而不用費時特多之過濾法，(4)消耗藥品極少，時間亦頗經濟，所得分析結果，亦甚可靠。蘇聯在1944年首先採用半微量方法，其介紹之功績，應屬於以 И. И. АЛИМАРИН 教授為首的莫斯科精細化學技術學院分析化學教研組，介紹至中國者首先應推丁緒賢教授，彼於1936年即移譯 Engedder, Dunkel-berger, Schiller 三氏之半微量定性分析，至1942年，葉治鏞教授，復出版其所著半微量定性分析，是書綜合各書之長，為我國半微量定性分析中甚有價值之著作。

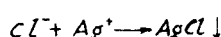
§4. 乾法反應及濕法反應

分析反應之作法可分乾法及濕法兩種，前者係取固體樣品與固體試劑熱至高溫時以生反應，而廣泛應用於礦物鑑定中，定性分析中僅居次要地位，乾法復分為焰色反應，硼砂珠試法，磷酸銨鈉鉍試法等。

濕法為將樣品溶於適當溶劑如水或酸類或王水等中，或與熔劑如 Na_2CO_3 作用，再成溶液，加入試劑，藉離子間之作用，以生顯著之變化，而鑑定樣品中各離子之存在。

濕法廣泛應用於定性分析中，其所涉及之反應，通常用離子方程式來表示。

例如加銀鹽溶液 (AgNO_3 , Ag_2SO_4 , AgAc) 於氯化物 (HCl , NaCl , MgCl_2 等) 濕溶液中，則生白色沉澱，以鑑定 Cl^- ，其離子方程式為



又如加銀鹽溶液 [BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$] 於硫酸鹽溶液 (Na_2SO_4 , MgSO_4 , CuSO_4 等) 中，則得白色 BaSO_4 沉澱，以鑑定 SO_4^{2-} ，其離子方程式為

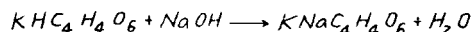
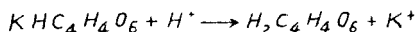


§5 進行反應之條件及反應的靈敏度

在進行分析反應時，必須創造從屬於所生化合物的性質之條件，其條件有三，(1)試液之酸鹼性於必要時應加酸或鹼於溶液中，以創造反應之必要條件，(2)溶液之溫度，即所生沉澱之溶解度隨溫度上升而劇增，則反應應在低溫時進行，如所生沉澱之溶解度隨溫度上升而減小，則反應可在加熱時進行，(3)溶液中待鑑定離子濃度夠大。

上列三條件，特舉例說明之，例如加 $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 溶液於 K^+ 溶液中，則生白色結晶狀 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 沉澱以鑑定 K^+ 時，則

(1)由於 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 溶於強酸或強鹼中，而不溶於弱酸 HAc 中或中性溶液中，故待鑑定溶液必須先使成中性或 HAc 溶液，



(2)由於 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 溶解度隨溫度上升而急增，故進行鑑定時需在低溫時進行，

(3)由於 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 較易溶於水，故待鑑定之 K^+ 濃度必夠大，才能產生沉澱，

待鑑定離子濃度與試劑中某離子反應，生成新物質之離子積超過其溶度積常數時，才發生沉澱，如新生物質極難溶解即溶度積常數甚小時，待鑑定離子濃度雖甚低，亦能生成沉澱，此種反應稱靈敏反應。

反應的靈敏度係應用兩種互相關聯的量即檢出限量及限界濃度來表示。

檢出限量是應用試劑以進行某種反應仍可檢出某離子的最小量，因為這種量很小，通用微克來表示，1微克等於百萬分之一克，其符號為 r ，例如藉助於 AgNO_3 形成微溶之 AgCl 以鑑定溶液中之 Cl^- ，如 Cl^- 量直至 $0.05r$ 尚能鑑定出 Cl^- ，如 Cl^- 量少於 $0.05r$ ，則不能鑑定出 Cl^- ，故藉 AgNO_3 以鑑定 Cl^- 之檢出限量為 $0.05r$ 。

限界濃度是已知容積的溶液中某一待鑑定離子能得出正結果的最低濃度，通常用 $1:C$ 來表示，即1份重量待檢出離子： C 份溶劑的

重量，例如在 NaCl 溶液中，藉助於 AgNO_3 之作用，僅在 1000 克水中存在之 Cl^- 不少於 1 毫克時，才可能檢出 Cl^- 的正結果，換言之， Cl^- 的限界濃度為 $1 : 1000000$ ，如較此濃度更小，則溶液中 Cl^- ，不能藉助 AgNO_3 之鑑定而得出正結果。設 C 為限界濃度， V 為進行反應時之容積（以毫升為單位）， m 為檢出限量（以 r 為單位）則

$$\frac{m}{10^6} : 1 = V : C,$$

$$\therefore V = \frac{mC}{10^6} \text{ ----- (1) 或 } C = \frac{V \times 10^6}{m} \text{ ----- (2)}$$

(1) 及 (2) 為 C ， V ， m 三者之關係式。

此外，尚有下列數點值得留意：

1. 檢出限量及限界濃度愈小，則反應愈靈敏，在使用高度靈敏反應時，可檢出小量某離子，因此可避免取用大量樣品或大容積之溶液，故在微量及半微量分析有特別重大意義；

2. 在定性分析中所應用之反應，其檢出限量不得大於 50 r ，而限界濃度必小於 $1 : 1000$ ，否則，將在定性分析中缺乏價值；

3. 反應愈靈敏，則得出正結果的離子，可能是由於器皿或痕跡量之此種離子存在，以致得出錯誤結論，為避免之，所用儀器必須完全清潔，所用試劑必須化學純粹，且須作空白試驗，所謂空白試驗即用蒸溜水代替試液，用鑑定時之各種試劑應用同樣手續以進行試驗，

§ 6. 分別分析及系統分析

在分析試驗之條件下，利用試劑可在離子混合物中檢出某種離子之反應，稱某離子之特效反應，例如在任何無機混合物中， NH_4^+ 與鹼混合加熱，則放出異臭之 NH_3 ，即為 NH_4^+ 之特效反應，顯然，利用特效反應，分析者可直接取用試液之一部份，按任意順序，以鑑定離子之存在，稱之為分別分析，分別分析為最趨近理想之方法，惜至最近，所知之特效反應，仍屬不多，他種離子存在，雖不與待鑑定離子所用試劑作用，但由於他種離子存在，可減低待鑑定離子反應之靈敏性，或改變反應物之性質，因此，利用某種試劑，以鑑定溶液中某離子時，其待鑑定之某離子與他種離子比率，稱界限比率，例如應用弱金雞納酸碘

化鉍在反應紙上以鉍定 Bi^{+++} 生成橙紅色斑點時，一份 Bi 僅在不超過 168 份 Cu^{++} 同時存在時，才可能鉍定 Bi^{+++} 存在，即限界比率為 $Bi:Cu = 1:168$ ；又如應用秋加葉夫試劑以鉍定 Ni^{++} 時，一份重量之 Ni^{++} 僅在不超過 5000 份重量 Co^{+} 同時存在時，才可能鉍定出 Ni^{++} ，即限界比率，

$$Ni:Co = 1:5000.$$

在混合液中外來離子之妨碍，可利用某種試劑之作用，形成穩定絡合物而減少或除去外來離子之妨碍，例如 Fe^{+++} 及 Co^{++} 同時存在時加入 CNS^{-} ，則 Fe^{+++} 生血紅色 $Fe(CNS)_6^3$ ， Co^{++} 生藍色 $Co(CNS)_4^2$ ，因而 Fe^{+++} 妨碍 Co^{++} 之鉍定，若先加 NH_4F 於 Fe^{+++} 及 Co^{++} 之混合液中，則 Fe^{+++} 生無色 FeF_6^3 ，再加 CNS^{-} 則僅與 Co^{++} 作用，生成 $Co(CNS)_4^2$ ，因此可利用以鉍定 Co^{++} 。

現在分別分析尚嫌很不足，在定性分析中必需與系統分析相結合，所謂系統分析，即在離子混合液中，按一定之分析順序，加入試劑，使某種或某些離子沉澱而其餘離子仍留溶液中，藉離子沉澱分離後，再行鉍定之，例如 Ba^{++} 與 Ca^{++} 之混合液中，加 K_2CrO_4 溶液，則 Ba^{++} 成黃色 $BaCrO_4$ 沉澱（ Ba^{++} 之鉍定）而 Ca^{++} 則否，再加 $(NH_4)_2C_2O_4$ 於所餘溶液中，則生白色 CaC_2O_4 沉澱（ Ca^{++} 之鉍定）。

§ 7. 半微量分析所用之儀器及技術

1. 試劑瓶：所用試劑貯於 10-15 毫升之試劑瓶中，試劑瓶上具橡皮頭之滴管，滴管之毛細管口，以 1 毫升 = 20 ± 2 滴為最適宜，為避免試劑弄髒，在分析過程中，無論如何，不能使滴管尖端與其他溶液或所用儀器之容器壁接觸，如已接觸，必用蒸餾水洗淨，再將滴管放回原瓶中，滴管決不能放在桌上而祇能放在試劑瓶或微細管架或拿在試驗者手中。

試劑瓶外貼之標籤（寫試劑名稱及化學式）須同一高度，標籤外須塗一層石蠟以保護之，試劑瓶之排列需有一定順序，決不可弄亂，以免取用時尋找困難，致浪費很多時間。

2. 試管：通常使用最適宜者為容量2-4毫升之錐形試管，（離心試管），其利用上，一為較易分離沉澱與溶液，二為錐形試管具狹窄尖端，沉澱聚集層較厚，易於辨認沉澱之生成及觀察其顏色，平常同樣容量圓筒形試管亦可代用，但較不合用。

試管置於木製、塑膠製之試管架上。

在離子沉澱，分離鑑定工作，通常在錐形試管中進行，在進行沉澱時，需注意三點：

a, 試劑需徐徐加入試液中，加入後需用玻璃棒充分攪拌內容物，如此，則結晶成長緩慢顆粒較大，因而沉澱與溶液易於分離，且結晶表面感小，減少其他離子吸附於沉澱表面；

b, 沉澱與溶液之分離，必試驗沉澱是否完全，其方法將沉澱離心沉降後，加一滴沉澱劑於澄清液上部，如溶液仍透明，則示沉澱完全，如得混濁，則須再加數滴試劑，攪拌，必要時加熱，再離心再試驗，直至完全沉澱為止；

在分析過程中，如溶液之容積過大或需將溶液直接加熱，則需在10-15 毫升普通試管中進行；

c, 如反應析出膠體溶液，則在加試劑後，將試管內容物，在水浴上加熱數分鐘，或加入電解質（通常用 NH_4Cl 或 NH_4NO_3 溶液），以促其膠結。

3. 點滴板：通常置試液一滴於磁板之凹槽中，再加入試劑，以進行離子之鑑定，如生鮮明有色沉澱或試液顏色改變，則用白色點滴板，如生白色沉澱或混濁，則用黑色點滴板。

發生沉澱作用，亦可在磁坩堝蓋中，白色玻璃片上或錶玻璃中進行，

4. 氣室：置反應混合物於錶面皿之凹處，再將小塊濾紙用適當之試劑濕潤，黏附於上面錶面皿之凹處，（如圖）共置於貯熱水之燒杯上熱之，此種裝置，最適於反應後發生氣體，氣體遇某種試劑而生顯著之顏色改變。

5. 微細攪拌：攪和反應溶液用。

6. 離心機：有手搖離心機及電動離心機兩種，為藉離心機之迴轉所起離心力作用，沉澱聚集於錐形試管底部，上部為清澈澄清液，使用手搖離心機時需注意五點：

a, 將貯有待分離之溶液與沉澱之試管，置於離心機之套管中，其對面套管中必置同樣大小之試管，試管中裝有約等體積之水，以使其平衡；

b, 試管邊緣有沉澱，則用極少量水沖下，溶液表面如有沉澱，則用攪拌攪動；

c, 迴轉離心機時，手下不可用力，開始搖動緩慢，繼則逐漸增速，至搖至 1—1.5 分鐘後，取下手柄，讓其自動停止，在任何情形下，不得猛烈開始，亦不得在轉動時，用手使其停下；

d, 離心機試管所裝溶液，至多能裝滿半；

e, 離心機需充分加油，如轉動時生雜聲，則需立即停止，通知技工修理。

7. 毛細吸管（上端套乳頭）：用以分離離心沉降後之溶液與沉澱，其法為先用手壓縮乳頭，以趕走空氣，徐徐伸吸管於斜置之試管溶液中，吸管尖端須伸至極近沉澱處，再徐徐放鬆乳頭，吸取其溶液，如操作得當，可將沉澱全部吸出，而沉澱完全未擾動。

每次應用前或工作之後，必須用水或適當溶劑將毛細吸管洗滌乾淨。

8. 毛細管架：毛細吸管決不可放置試驗台上，而應置於鋁線或玻璃製之梯形架上。

9. 磁坩堝：為了蒸發溶液，灼燒沉澱，溶化固體溶液時，需使用普通容量坩堝（5 毫升）及容量 1 毫升之微量坩堝。

10. 洗瓶：為着洗滌，須備有 250 毫升之洗瓶一個，（錐形瓶或圓底燒瓶）。

11. H_2S 發生管：半微量分析中，最好發生 H_2S 之方法，為置石蠟 5 份硫 3 份及石棉絲 1 份（可用煤灰代替）之混合物約一克於常量試管中，管口塞橡皮塞并聯以導氣管（靜時用熱濃 HNO_3 洗，再用水沖

洗)，用時，加熱於試管內容物，（在烱樹中）則立即生 H_2S ，停熱，則不發生。

12. 洗滌沉澱：沉澱與溶液分離後，沉澱中仍雜有溶液中所含離子，為着徹底分離計，分離溶液後所得沉澱，仍需加 1—1.5 毫升水或其他溶劑，充分攪拌其內容物，離心沉降後，用吸管吸盡洗液而棄去之，通常情形洗滌一次，已屬够用，但有時需重複洗滌一二次，才能完全除盡溶液中離子，如洗液需用熱液，則先加蒸溜水 1—1.5 毫升，再於水浴上熱 1 分鐘，最後用通法棄除洗液。

13. 儀器之洗滌：在分析工作中，所用儀器，均要保持絕對清潔，如有些微污穢，常引起錯誤的分析結果，致整個分析須行重作，浪費時間，消耗藥品，學者須特別注意，在進行洗滌工作中，以遵守下列規則：

a, 所用儀器在試驗終結時，立即倒去內容物於廢水槽中，再置於一杯水中，俟試驗完結，再行洗滌，無論如何，不能使儀器乾燥後再行洗滌；

b, 先用自來水沖洗儀器，再用刷子刷洗，重沖洗幾次後，末用蒸溜水沖洗，如仍有污穢，則用洗滌液浸洗數分鐘，倒洗液於原瓶中，再行自來水及蒸溜水沖洗；

c, 滴管每次用後，將乳頭取下，用洗瓶吹送水流洗滌玻璃部分之内外部，并時常用洗滌液處理。

§ 8. 點滴反應

半微量分析經常在點滴板或反應紙上進行反應，以鑑定離子，其在反應紙上進行點滴反應尤能提高反應之靈敏性，重能使非特效反應變為特效反應，故此法今已獲得廣泛應用，其實施之技術為：

1. 毛細滴管尖端浸入溶液中 1—2 毫米，使溶液不藉助於橡皮乳頭而上升至毛細吸管中再垂直滴管輕置於反應紙上，至紙上潮濕斑點直徑擴大至數毫米，迅速取去滴管，再在潮濕斑點中心，依同樣方法取用試劑等；

2. 溶液決不可滴於紙上，故毛細滴管中不可裝過多溶液，而使溶液在紙上流動；

3. 滴管放回試劑瓶前，必使其尖端與潔淨紙面接觸，以免搞髒試劑；

4. 各種試劑加於紙上之順序有巨大意義，決不可任意改變其順序。

§ 9. 陽離子之分組原理及其分組

在陽離子之系統分析中，通常加某種或某些試劑（稱為組試劑）於離子混合液中，則由某些離子具有共同性質與試劑作用生成難溶化合物而整組沉澱析出，其餘各離子仍存留溶液中，例如加過量 HCl 於陽離子混合液中，則 Ag^+ ， Ag_2^+ ，及 Pb^{++} 成 AgCl ， Hg_2Cl_2 及 PbCl_2 沉澱析出，而其餘陽離子氯化物仍留溶液中，藉此而分出離子 Ag^+ ， Hg_2^{++} 及 Pb^{++} 於此酸性溶液中，通入 H_2S ，則 Pb^{++} ， Bi^{+++} ， Cu^{++} ， Cd^{++} ， Hg^{++} ， As^{+++} ， Sb^{+++} 及 Sn^{+++} 成硫化物沉澱，其剩餘陽離子復留存於溶液中，如是而往，將陽離子分為五組，為明晰計，特列表於下，希學者有全面看法，並不希呆記於胸。

陽離子分組表

硫化物溶於水		硫化物不溶於水		
碳酸鹽溶於水*	碳酸鹽不溶於水	硫化物溶於稀酸**	硫化物不溶於稀酸	
第 I 組 K^+ ， Na^+ NH_4^+ ， Mg^{++}	第 II 組 Ca^{++} ， Sr^{++} ， Ba^{++}	第 III 組 Al^{+++} ， Cr^{+++} Fe^{+++} ， Fe^{++} Mn^{++} ， Zn^{++} Ni^{++} ， Co^{++}	第 IV 組 (a) 第 1 族 (銅族) — 硫化物不 溶於 Na_2S Cu^{++} ， Bi^{+++} Cd^{++} ， Pb^{++} (b) 第 2 族 (錳族) — 硫化物溶 於 Na_2S Hg^{++} 及 As ， Sb Sn 之離子	第 V 組 Ag^+ ， Hg_2^{++} ， Pb^{++}
無組試劑	組試劑 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	組試劑 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	組試劑在 HCl 存在下通 H_2S	組試劑 HCl

* 碳酸鎂僅在鉍鹽存在時溶解。

** $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 與 Al^{+++} 和 Cr^{+++} 作用生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的氫氧化物沉澱，也不溶於水，但溶於稀酸。

除上表外，尚有下列數點值得留意：

1. 陽離子之分組係根據陽離子幾類化合物溶解度之不同，而使某一組離子與其他各離子互相分離；

2. 第一組陽離子 $K^+ Na^+ NH_4^+ Mg^{++}$ 不被其餘各組組試劑 [即 HCl , H_2S , $(NH_4)_2S$ 及 $(NH_4)_2CO_3$] 所沉澱，換言之，第一組陽離子之鹽類皆易溶於水而無組試劑，亦即各組陽離子分離後，才能由溶液中檢出 K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{++} ；

3. 分組後，如仍不能利用分別分析鑑定各種個別離子，仍需藉試劑作用，繼續進行分離，

4. 某組試劑與離子混合液作用，如不生任何沉澱，則證此組離子全不存在，不用再加分析此組，因此可節約大量人力時間及試劑。

第一章 習題 (作○號的是必作題，下同)

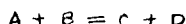
1. 在您學習的專業中，定性分析的重要性為何？
- 2. 為什麼我們不採用常量或微量分析，而採用半微量分析？
- 3. 舉例說明檢出限量，限界濃度，限界比率及空白試驗，
4. 在 0.03 毫升之 1 滴溶液中不少於 0.15 $r Pb^{++}$ 即可用形成微溶化合物 $PbCrO_4$ 以鑑定之，試求其限界濃度。 (答 200000%)
- 5. 半微量定性分析所用技術，你有什麼新的體會？

第二章 陽離子第一組

§ 1. 質量作用定律

化學反應速度與每一反應物的克分子濃度或克離子濃度積成正比，是為質量作用定律。所謂反應速度即在單位時間內反應物克分子濃度或克離子濃度轉變的數量；所謂克分子濃度即每升溶液中含某物質克分子數（克分子/升）；所謂克離子濃度即每升溶液中含某種離子的克離子數（克離子/升），必須注意，一克分子物質係等於該物質分子量的克數，一克離子係等於組成該離子之全部原子之原子量總和之克數，例如 $\text{H}_2\text{H}_2\text{O}_2$ 一克分子等於 60 克， $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 一克離子等於 59 克等；又如一升 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中含 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 26.4 克，則 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 之克分子數等於 $26.4 \div 132 = 0.2$ 克分子/升， SO_4^{2-} 之克離子濃度 = 0.2 克離子/升，而 NH_4^+ 之克離子濃度 = $0.2 \times 2 = 0.4$ 克離子/升。

設有可逆反應



A, B, C, D 各代表組成不同之物質，由於 A, B 克分子濃度大，則互相碰撞之次數亦多，因而反應速度亦大，故由左至右之正反應速度

$$S_1 \propto [\text{A}][\text{B}], \text{ 即 } S_1 = K_1[\text{A}][\text{B}] \text{------(1)}$$

(1) 中 [A], [B] 各代表 A, B 之克分子濃度， K_1 為比例係數，稱反應速度常數，設 $[\text{A}] = [\text{B}] = 1$ 克分子/升則 $S_1 = K_1$ ，故反應速度常數之意義為“在每種參加反應之反應物濃度皆等於 1 克分子/升之固定條件下之反應速度”。

或右向左的逆反應速度

$$S_2 \propto [\text{C}][\text{D}], \text{ 即 } S_2 = K_2[\text{C}][\text{D}] \text{------(2)}$$

(2) 中 [C], [D] 各代表 C, D 之克分子濃度， K_2 為另一反應速度常數。

在進行反應過程中，A、B 之克分子濃度逐漸減小，C、D 之克

分子濃克則逐漸增加，故正反應速度漸減而逆反應速度漸增，顯然，至最後兩個反應速度變為相等，即達到動態平衡狀態。

$$\therefore S_1 = S_2$$

$$\therefore K_1(A)(B) = K_2(C)(D)$$

$$\text{即 } \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{K_1}{K_2}, \quad \frac{K_1}{K_2} \text{ 等於常數，命為 } K$$

$$\therefore \frac{[C][D]}{[A][B]} = K \quad \text{----- (3)}$$

同法，設可逆反應 $A + B + E \rightleftharpoons C + D$

當達到平衡時，則各物質克分子濃度滿足下列方程式

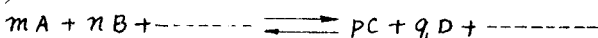
$$\frac{[C][D]}{[A][B][E]} = K \quad \text{----- (4)}$$

如 B, E 代表同一物質，則得 $A + 2B \rightleftharpoons C + D$

當達到平衡時，則必

$$\frac{[C][D]}{[A][B]^2} = K \quad \text{----- (5)}$$

一般言之，設可逆反應



上式中 m, n, p, q 各為對應物質之克分子數，

當達到平衡時，則必

$$\frac{[C]^p [D]^q \text{-----}}{[A]^m [B]^n \text{-----}} = K \quad \text{----- (6)}$$

(6) 式為可逆反應當達到化學平衡時，各生成物之克分子濃度乘積除以仍未變化之各反應物克分子濃度乘積，在固定溫度下，必等於一常數，特稱為平衡常數，是為質量作用定律另一表示法。

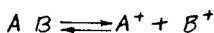
此外尚有下列四點，值得留意：

(1) 如反應方程式中的克分子數不等於 1，則各濃度必需自乘，自乘的次數等於對應物之克分子濃度。

(2) 平衡常數 $K = \frac{K_1}{K_2}$ ，其物理意義為：在固定溫度及反應物，生成各為 1 克分子 / 升之條件下，正反應比逆反應所快的倍數，如 K 值比 1 小，則表示逆反應較正反應為快。

(3) 平衡常數與反應物 A，B 之最初濃度無關，但溫度改變， K 值亦改變。

(4) 設弱電解質 A B 例如一元酸 HAc 溶於水中，必呈下列之離解平衡，

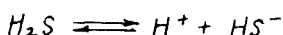


按質量作用定律，必滿足下列方程式，

$$\frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = K \text{ ----- (7)}$$

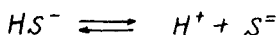
(7) 中 K 稱弱電解質的離解常數，為測量弱電解質為離子的尺度。換言之，即 K 值愈大， $[A^+]$ 及 $[B^-]$ 之克離子濃度愈大，而 A B 未離解之克分子濃度愈小，亦即 A B 之離解度愈大。

二元酸如氫硫酸 (H_2S 之水溶液) 存在兩個離解平衡，應有兩個對應離解常數，



其離解常數

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 5.7 \times 10^{-8}$$



其離解常數

$$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1.2 \times 10^{-15}$$

K_1 稱氫硫酸之第一離解常數， K_2 稱氫硫酸第二離解常數，所有二元酸 $K_1 > K_2$ ，各種弱電解質之離解常數值見附錄 I。

由 H_2S 之 K_1 及 K_2 知 K_2 比 K_1 約小 10^8 倍，故 HS^- 為一很弱的酸。亦即 H_2S 離解所生的 HS^- 祇有很小部份離解，而可看作沒有離解，因此 H_2S 溶液中 $[H^+] \approx [HS^-]$ 。

例題 1，在一大氣壓下且在常溫時， H_2S 之飽和溶液為 0.1 M (