

電位測量法之應用—酸鹼滴定

- 國立臺灣大學化學系，大學普通化學實驗，第十二版，國立臺灣大學出版中心：台北，民國九十七年。
- 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羅聲晴助教（2007.03.08）、林哲仁助教（2011.07.28）。

一、目的：學習配製及標定二級標準鹼溶液，並利用電位測量法決定食醋的當量點及酸解離常數。

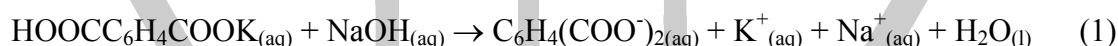
二、實驗技能：學習藥品稱量與配製、體積量測、分度吸量管、滴定管、酸鹼度測定計之使用及作圖以決定當量點等實驗技能。

三、原理：

進行酸鹼中和滴定时，需先配製固定濃度的標準鹼或酸溶液，並標定其精確濃度，再利用此已知濃度之標準鹼(酸)來滴定未知物溶液中酸或鹼之含量。

(一) 標準酸或鹼的選取

在標定酸或鹼的濃度時，常選用一些分子量較大純度高的酸或鹼來做為滴定的標準品，如鄰苯二甲酸氫鉀 (potassium hydrogen phthalate, 簡記為 KHP) 等，稱之為一級標準品，可用以定量我們所配製鹼(酸)液之精確濃度。而經滴定測得精確濃度的標準鹼(酸)溶液，稱之為二級標準鹼(酸)。本實驗利用鄰苯二甲酸氫鉀以標定所配製之氫氧化鈉溶液濃度。因 KHP 為單質子酸 (monoprotic acid)，與氫氧化鈉為 1:1 中和 (如式 1)，故利用此化學計量關係可求出氫氧化鈉溶液的濃度。



(二) 酸鹼中和當量點之決定

酸鹼滴定過程中，接近當量點時，pH 值的變化非常顯著，如圖 1 所示。以酸鹼度測定計測量 pH 值變化 (電位滴定法) 或以指示劑的顏色變化得知溶液滴定終點。

(三) 酸鹼指示劑之選用

酸鹼指示劑通常為有機弱酸或鹼，會因氫離子濃度的變化而產生化學結構變化，進而導致顏色改變。所以必須要預知當量點前後的氫離子濃度變化範圍，以選用正確的指示劑，得到正確之滴定終點。

(四) 電位滴定法

利用電位對於滴定劑 (titrant) 體積之變化曲線以決定該次滴定的當量點。一般決定當量點的方法有三種：

1. 直接將 pH 讀值（或電位）對所加入的試劑體積作圖（如圖 1），所得曲線中斜率最大的點即是當量點，此方法最為簡單，但誤差也較大。

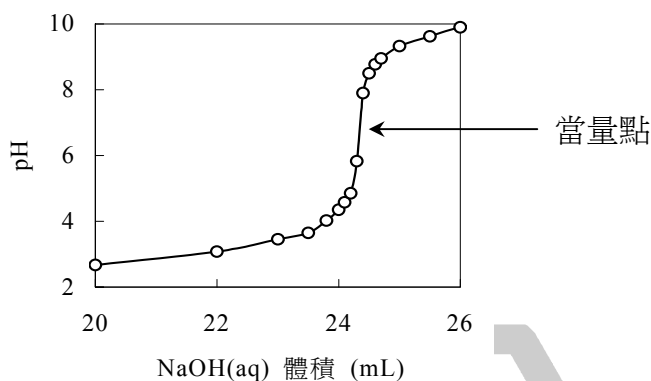


圖 1 酸鹼滴定曲線

2. 一次微分：計算滴定劑單位體積的 pH 值變化（即 $\Delta\text{pH}/\Delta V$ 值），再以 $\Delta\text{pH}/\Delta V$ 對所加入的滴定劑體積作圖（如圖 2），在曲線極大值之點即為當量點。

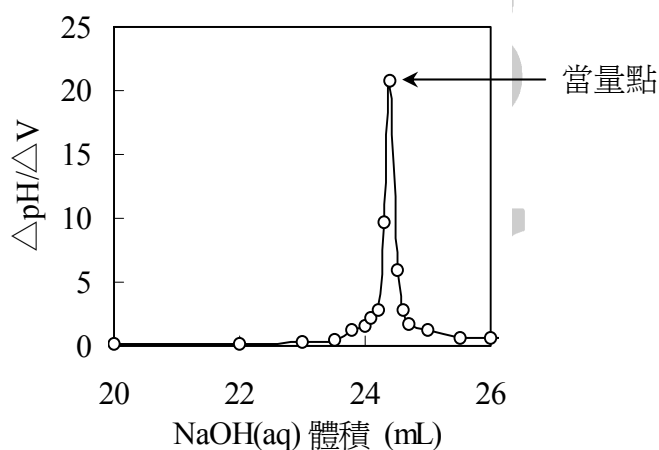


圖 2 一次微分曲線

3. 更精確的方法，是將 pH 值對體積二次微分作圖（如圖 3），當 $\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2 = 0$ 之點即為當量點（即圖中 A、B 二點所連接之直線的 x 截距）。

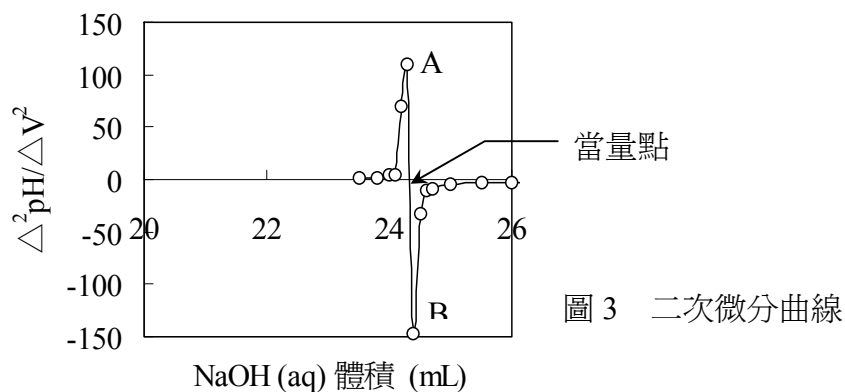


圖 3 二次微分曲線

(五) 弱酸之酸解離平衡常數測定

弱酸(HA)在水溶液中僅部分解離，並與其共軛鹼(A⁻)以平衡狀態存在(式2)。其酸解離平衡常數(K_a)之表示式，如式3所示：



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (3)$$

當以強鹼(如NaOH)滴定弱酸進行酸鹼中和反應：



達到半當量點(half-equivalence point)時，溶液中之[HA]=[A⁻]，而[H₃O⁺]=K_a。因此，由弱酸—強鹼滴定曲線半當量點之pH值，即可得知此弱酸之pK_a值，如圖4所示。

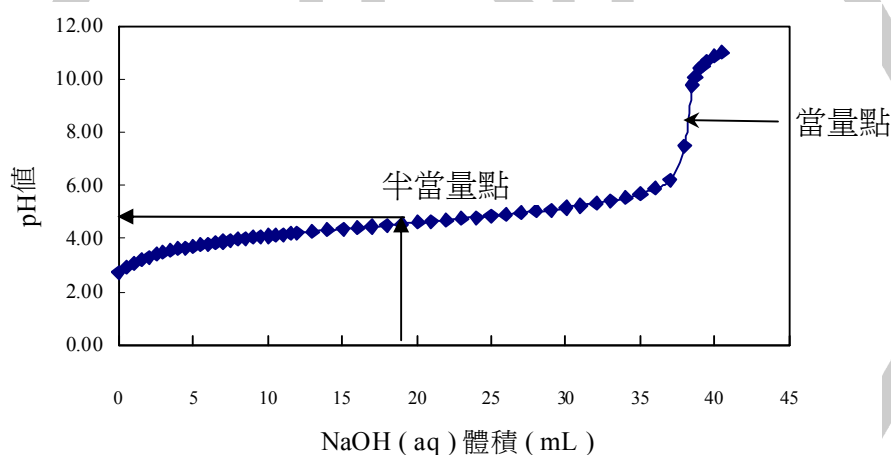


圖4 弱酸—強鹼之滴定曲線

四、儀器與材料：酸鹼度測定計、電磁加熱攪拌器、磁攪拌子、分度吸量管(10 mL)、安全吸球、滴定管(50 mL)、容量瓶(100 mL)、錐形瓶(250 mL, 2個)

五、藥品：食醋、標準 pH 7.00 緩衝溶液、標準 pH 4.00 緩衝溶液、0.1% 酚酞指示劑(phenolphthalein)、1 M 氫氧化鈉溶液(sodium hydroxide, NaOH)、鄰苯二甲酸氫鉀(potassium hydrogen phthalate, HOCC₆H₄COOK; 簡記為 KHP)



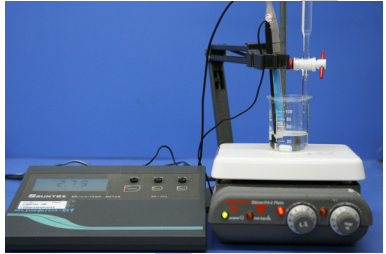

註：KHP 需先於 110°C 加熱烘乾 2 小時，並置於乾燥皿中冷卻後再行取用。

實驗流程：

配製二級標準鹼 → 以鄰苯二甲酸氫鉀標定氫氧化鈉 → 食醋之滴定以及 pH 值之測量

六、實驗步驟：

步驟	示範
(一) 二級標準鹼的配製	
<p>1. 使用準備室配製之 1 M NaOH 溶液，以 100 mL 容量瓶稀釋配製濃度為 0.1 M NaOH 溶液 100 mL，並倒入燒杯中備用。</p> <p>註：於預習報告中寫下稀釋配方。</p>	
<p>2. 取一支 50 mL 滴定管沖洗乾淨，並以約 5 mL 的 0.1 M NaOH 溶液潤洗滴定管數次後加滿之，讀取滴定管初體積 (V_i) 至 0.01 mL。</p> <p>註：所配製之 0.1 M NaOH 溶液需節約使用，以免不夠作完全程實驗。滴定管之使用，請參考實驗技能與示範影片。</p>	
(二) 以鄰苯二甲酸氫鉀標定氫氧化鈉	
<p>1. 秤約 0.2~0.22 g 鄰苯二甲酸氫鉀於 250 mL 錐形瓶中，記錄精確重量，並加 50 mL 蒸餾水溶解之。</p> <p>註：KHP 使用分析天平精確秤重到 0.1 mg。</p>	
<p>2. 加入 2 滴酚酞指示劑，以 0.1 M NaOH_(aq) 滴定至溶液呈粉紅色且 30 秒不褪色，即達滴定終點，停止滴定。</p> <p>記錄滴定終體積 (V_f) 至 0.01 mL。</p> <p>註：由 KHP 之莫耳數，可先約略估算所需 NaOH 溶液之滴定體積。</p>	

3.	利用 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 之滴定體積 ($V_{\text{NaOH}} = V_f - V_i$)，計算氫氧化鈉之精確濃度 (M_{NaOH})。	$n_{\text{KHP}} = C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$
4.	重複步驟 1~3，進行二次重複 (duplicate) 試驗。	
(三) 食醋之滴定		
1.	<p>打開酸鹼度測定計電源熱機 10 分鐘，並以 pH 7.00 及 pH 4.00 之標準緩衝溶液校正之。</p> <p>註：酸鹼度測定計之使用，請參考實驗技能與示範影片。</p>	
2.	<p>以分度吸量管準確量取 3.0 mL 食醋置於 100 mL 燒杯中，並加入約 40 mL 蒸餾水及 2 滴酚酞指示劑。</p>	
3.	<p>將 pH 電極及溫度補償探棒浸於待測食醋溶液中，並加入一顆磁攪拌子以攪拌混合溶液。</p> <p>註：電磁加熱攪拌器，參考實驗技能示範影片。</p>	
4.	<p>以 0.1 M NaOH 滴定食醋水溶液，每滴加 1 mL 之 NaOH，讀記其 pH 值，至當量點附近 pH 值變化大時 (在本實驗中當 pH 值達到 6 時)，改為每滴加 0.2 mL 讀記其 pH 值，至 pH 值超過 9 時改為每滴加 1 mL 讀記其 pH 值，至 pH 值為 12 時停止滴定。滴定過程中應同時觀察記錄溶液顏色之變化。</p>	
5.	<p>滴定後溶液為醋酸钠鹽類水溶液，可直接倒入水槽排放。剩餘未污染之 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 應倒入回收瓶中，供其他實驗使用。電極應套上電極套。</p>	