

實驗十三、電位滴定法之應用—酸鹼滴定

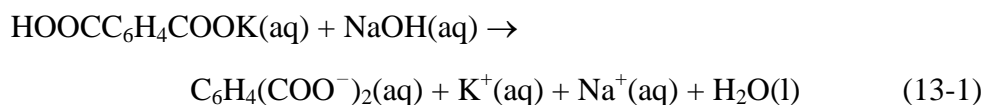
一、目的：學習配製及標定二級標準鹼溶液，並利用電位滴定法（potentiometric titration）測定食醋中的醋酸濃度及酸解離常數（acid dissociation constant, K_a ）。

二、實驗技能：學習藥品稱量與配製、刻度吸量管、滴定管、酸鹼度測定計之使用及作圖等實驗技能。

三、原理：

（一）標準酸或鹼溶液濃度之標定

進行酸鹼中和滴定时，一般需先配製固定濃度的標準鹼或酸溶液並標定其精確濃度，再利用此已知濃度溶液來滴定未知溶液中酸或鹼之含量。在標定酸或鹼的濃度時，常選用一些純度高、穩定性佳、不含結晶水、溶解度好、化學式量較大的酸或鹼來做為一級標準品（primary standard），利用一級標準酸（鹼）可定量我們所配製鹼（酸）液之精確濃度。經滴定測得精確濃度的標準鹼（酸）溶液，稱之為副標準鹼（酸），或是二級標準鹼（酸）。常用的一級標準酸為鄰苯二甲酸氫鉀（potassium hydrogen phthalate，簡記為 KHP），一級標準鹼是碳酸鈉（sodium carbonate）。本實驗利用鄰苯二甲酸氫鉀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 13-1），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

由於在酸鹼滴定過程中，接近當量點時 pH 值的變化非常顯著，如圖

13-1 所示，因此，可用酸鹼度測定計（pH-meter）測量 pH 值變化（電位滴定法）或以酸鹼指示劑的顏色變化得知溶液滴定終點。

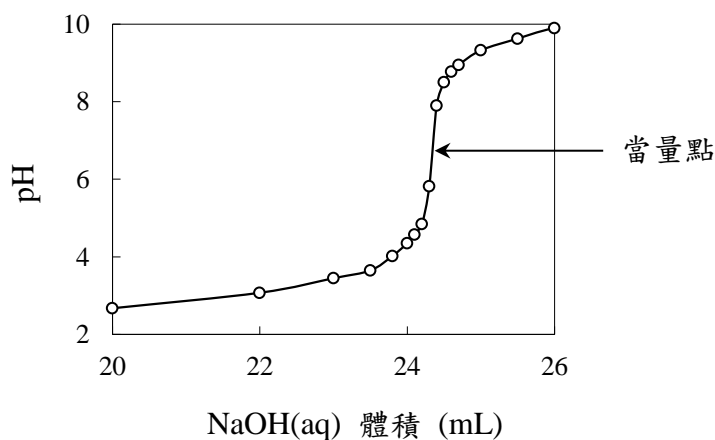


圖 13-1 酸鹼滴定曲線

(三) 酸鹼指示劑的選用

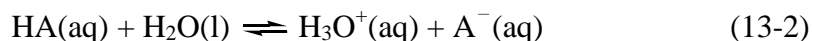
酸鹼指示劑本身為一種弱的有機酸（具酸解離常數 K_a ）或弱的有機鹼。隨著溶液的 pH 值變化而產生化學結構改變，進而導致顏色變化。由於不同的酸鹼指示劑顏色變化的 pH 範圍不同（ $pK_a \pm 1$ ），因此我們必須預知當量點前後的 pH 變化範圍，以選用正確的指示劑，得到正確之滴定終點。例如：以 KHP 為一級標準品標定 NaOH 溶液時，使用為指示劑。由於酸鹼指示劑本身亦為弱的有機酸或鹼，為減少指示劑所造成之滴定誤差，滴定時僅加數滴，或有時必須做空白滴定（blank titration）來消除此一誤差。

(四) 電位滴定法

電位滴定法常應用於酸鹼滴定、氧化還原滴定或沉澱滴定實驗。針對不同性質之待測溶液，選取一個適當的指示電極量測滴定過程中電位的變化，並於每滴加一次試劑後測量記錄其電位，最後利用此電位對於滴定劑（titrant）體積之變化曲線以決定該次滴定的當量點。以酸鹼滴定為例：當接近當量點時溶液 pH 值會大幅度的變化，利用此特性將溶液 pH 值對滴定劑體積（V）作圖（圖 13-1），所得曲線中斜率最大的點即是當量點。

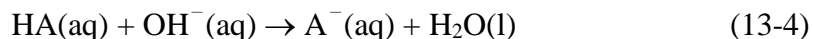
(五) 弱酸之酸解離常數測定

弱酸 (HA) 在水溶液中僅部分解離，與其共軛鹼 (A^-) 以平衡狀態存在 (式 13-2)。其酸解離平衡常數之表示式，如式 13-3 所示：



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (13-3)$$

當以強鹼 (如 NaOH) 滴定弱酸進行酸鹼中和反應 (式 13-4)：



達到半當量點 (half-equivalence point) 時，溶液中之 $[HA] = [A^-]$ ，故 $[H_3O^+] = K_a$ 。因此，強鹼/弱酸滴定曲線半當量點之 pH 值，即為此弱酸之 pK_a 值 (圖 13-2)，這常應用於測定弱酸的 pK_a 值。

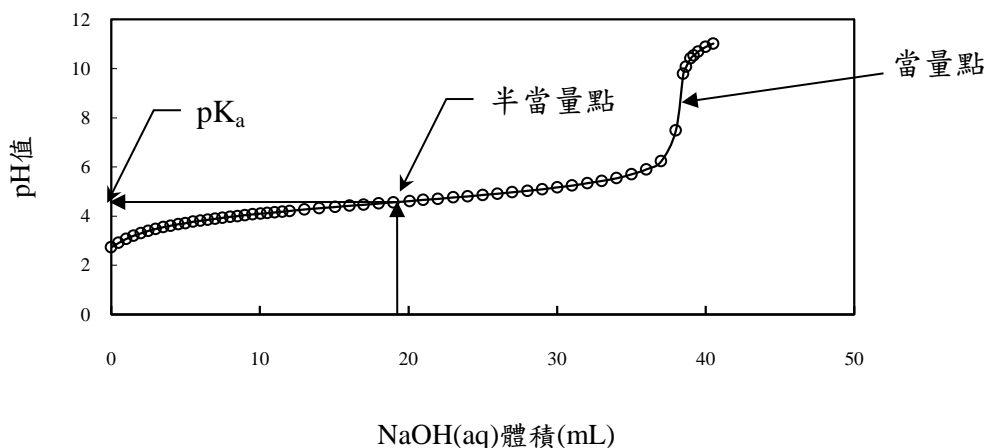


圖 13-2 弱酸—強鹼之滴定曲線與半當量點

四、儀器與材料：

酸鹼度測定計、標準 pH 7.0 緩衝溶液、標準 pH 4.0 緩衝溶液、電磁加熱攪拌器、磁攪拌子、容量瓶 (100 mL)、滴定管 (50 mL)、漏斗、錐形瓶 (125 mL, 2 個)、刻度吸量管 (5 mL, 共用)、安全吸球、分析天平、面紙。

五、藥品：

食醋

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, HOOC₆H₄COOK, 簡記為 KHP。KHP 需於 110 °C 加熱烘乾 2 小時並置乾燥皿中冷卻後再取用)

六、實驗步驟：

(一) 二級標準鹼的配製

1. 以 100 mL 容量瓶稀釋 1 M 之 NaOH 溶液，配製濃度為 0.1 M 之 NaOH 溶液 100 mL，並倒入燒杯中備用。

註：於預習報告中寫下稀釋配方。

2. 將一支 55 mL 滴定管沖洗乾淨，以約 5 mL 之 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。

註：節約使用 0.1 M NaOH 溶液，以免不夠作完全程實驗。清洗及使用滴定管時須小心，以避免折斷，操作方法參考實驗技能與示範影片。

(二) 標定氫氧化鈉

3. 稱約 0.2~0.22 g 鄰苯二甲酸氫鉀於 125 mL 錐形瓶中，記錄精確重量，並加 50 mL 蒸餾水溶解之。

註：使用分析天平精確稱量 KHP 之重量到 0.1 mg。

4. 滴加 2 滴酚酞指示劑，以 0.1 M NaOH 滴定至溶液呈粉紅色且 30 秒不褪色，達滴定終點停止滴定。記錄滴定終體積 (V_f) 至 0.01 mL。

註：可先由 KHP 之莫耳數，約略估算 NaOH 溶液之滴定體積。

5. 重複步驟 3、4，進行第二次重複試驗。

6. 利用 NaOH 滴定體積 ($V_{\text{NaOH}} = V_f - V_i$) 計算精確濃度 (C_{NaOH})，以平均值作為 NaOH 溶液之標定濃度。

(三) 校正酸鹼度測定計

7. 接好主機電源，壓按"POWER"鍵打開電源，熱機 10 分鐘。

8. 壓按"MODE"鍵至螢幕右下顯示『°C』確認溶液溫度並記錄數值；再壓按"MODE"鍵至螢幕右上顯示『pH』功能，進行儀器校正。

9. 壓按"HOLD"鍵鎖住螢幕數值，清洗電極與測溫棒並沾拭乾後，放入 pH 7.0 緩衝溶液中，再次壓按"HOLD"鍵以解除鎖定。
10. 調整"CALIB."鈕至測量值顯示為「7.00」。
11. 清洗電極並改為置放於 pH 4.0 緩衝溶液，調整"SLOPE"鈕至測量值顯示為「4.00」，完成儀器校正。

註：酸鹼度測定計之校正與使用，參考實驗技能與示範影片。

(四) 食醋之滴定

12. 以 5 mL 刻度吸量管精確量取 2.5 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。
13. 參考圖 13-3，將 pH 電極及測溫棒置於待測食醋溶液中，並加入一顆磁攪拌子以攪拌混合溶液。

註：pH 電極之前端應充分浸入於待測溶液中以維持穩定測量，攪拌子與電極之位置應錯開避免撞擊。電磁加熱攪拌器之操作，參考實驗技能與示範影片。

14. 以 0.1 M NaOH 滴定食醋水溶液，每滴加 1 mL 之 NaOH 溶液，讀記一次 pH 值，當快達到當量點時，pH 值變化較大（約為 pH 6），改為每滴加 0.2~0.3 mL 讀記一次。pH 值超過 10 時改為每滴加 1 mL 讀記一次 pH 值，至 pH 值超過 11 時停止滴定。滴定過程中應同時觀察記錄溶液顏色之變化。

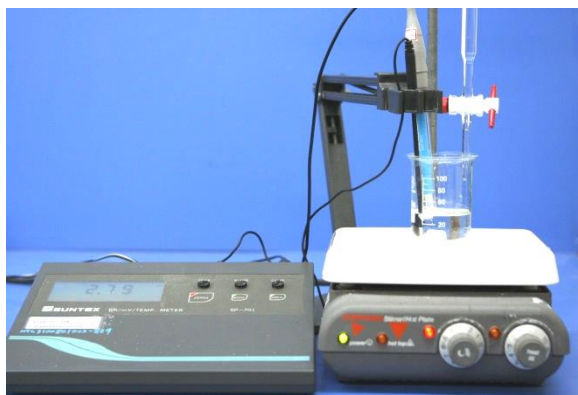


圖 13-3 酸鹼度測定計與滴定裝置

七、參考資料：

1. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 5th ed.; Saunders College Publishing: New York, 1988.
2. Harris, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*, 5th ed.; W. H. Freeman and Co.: New York, 1999.
3. Zumdahl, S. S. *Chemical Principles*, 3rd ed.; Houghton Mifflin Co.: New York, 1998; p.286.

姓名 _____ 系別 _____ 組別 _____
 學號 _____ 日期 _____

實驗十三、電位滴定法之應用—酸鹼滴定

一、實驗數據與結果

(一) 二級標準鹼 0.1 M NaOH 之配製方法 (含工具的使用操作) :

(二) 以鄰苯二甲酸氫鉀標定氫氧化鈉溶液的濃度

| 試驗 | KHP 重量 (g) | V_i (mL) | V_f (mL) | V_{NaOH} $= V_f - V_i$ (mL) | C_{NaOH} (M) |
|----|---------------|---------------|---------------|---|--------------------------|
| 1 | | | | | |
| 2 | | | | | |

NaOH 平均濃度：_____

計算式

(三) 食醋之滴定

- 食醋品牌：_____
- 食醋酸度標示：_____
- 食醋滴定取量：_____ mL

5. 以 pH 值為 y 軸，NaOH(aq) 滴定體積 (V) 為 x 軸作酸鹼滴定曲線圖，決定當量點與當量體積。
6. 若假設食醋中所含之酸只有醋酸 (CH_3COOH)，利用當量體積，計算食醋中醋酸的體積莫耳濃度 (mol/L) 及重量百分濃度 (%，w/w)，並與包裝上所標示之含量比較，設食醋之密度為 1.0 g/cm^3 。
7. 藉由當量體積計算半當量體積；並利用滴定曲線實驗數據決定醋酸之 pK_a 值，以與文獻值比較。