

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 16 版，國立臺灣大學化學系：台北，民國 113 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）、林哲仁助教（2011.07）、佘瑞琳講師（2024.09）。

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。

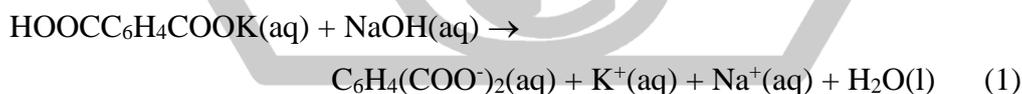
二、實驗技能：學習藥品稱量與配製、體積量測、分度吸量管、滴定管、酸鹼度測定計之使用及作圖以決定當量點等實驗技能。

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）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。

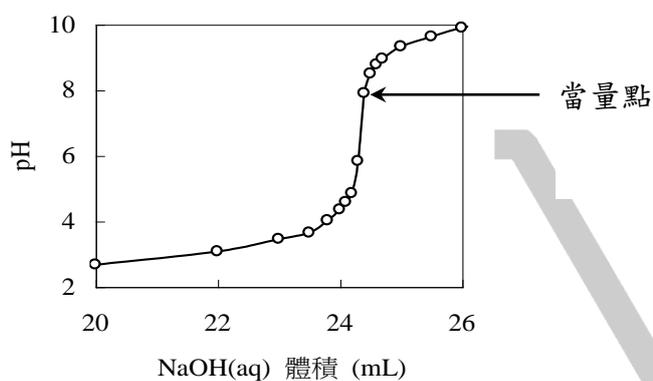


圖 1 酸鹼滴定曲線

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。

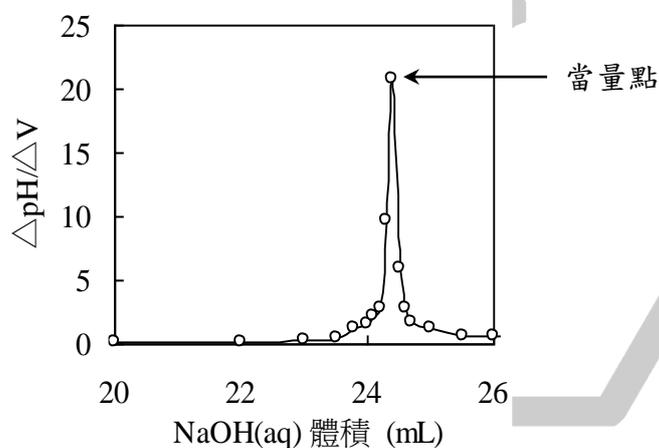


圖 2 一次微分曲線

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)。

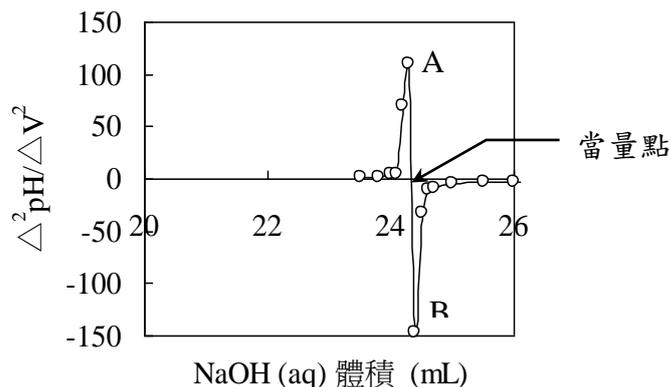


圖 3 二次微分曲線

(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：



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

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 $[H_3O^+] = K_a$ 。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。

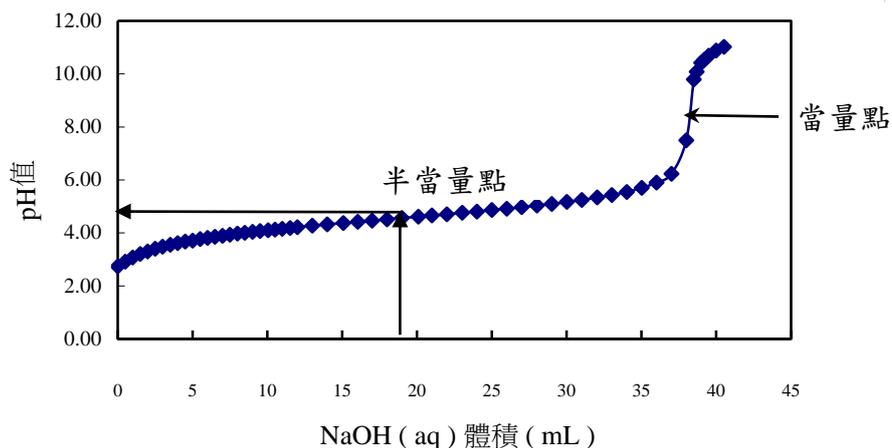
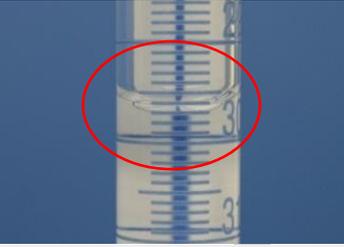


圖 4 弱酸—強鹼之滴定曲線

四、儀器與材料：酸鹼度測定計、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。

六、實驗步驟：

步驟	圖例
(一) 二級標準鹼的配製	
1. 以 100 mL 容量瓶稀釋 1.0 M 之 NaOH 溶液，配製濃度為 0.1 M 之 NaOH 溶液 100 mL，並倒入 250 mL 燒杯中備用。 註：於預習報告中寫下稀釋計算與配方。	
2. 將一支 25 mL 滴定管沖洗乾淨，以約 5 mL 之 0.1 M NaOH 溶液潤洗滴定管 2 次後加滿之，讀取滴定初體積 (V_i) 至 0.01 mL。 註：節約使用 NaOH(aq)，以免不夠進行實驗。	
(二) 標定氫氧化鈉	
3. 使用分析天平稱約 0.2~0.22 g 鄰-苯二甲酸氫鉀，記錄其精確重量到 0.1 mg。轉置於 125 mL 錐形瓶中，並加約 50 mL 去離子水溶解之。	
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。重複步驟 3~4，進行第二次重複標定。 註 1：酸鹼指示劑本身亦為弱的有機酸或鹼，為減少滴定誤差，滴定时僅加數滴。 註 2：可先由 KHP 之莫耳數，約略估算 NaOH 溶液之滴定體積。	

5.	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。	$n_{\text{KHP}} = \frac{\text{Mass}_{\text{KHP}}}{204.22}$ $n_{\text{KHP}} = C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$
(三) 食醋之滴定		
6.	校正酸鹼度測定計： 參考實驗技能。 注意：pH 電極易破損且價格昂貴應小心操作。	
7.	以刻度吸量管量取 2.5 mL 食醋並記錄精確體積後置於 100 mL 燒杯中，並加入約 40 mL 去離子水及 2 滴酚酞指示劑。	
8.	參考圖 5，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 電極前端之鹽橋應浸入於待測溶液中；攪拌子與電極之位置應錯開以避免撞擊。	
9.	(1) 以 0.1 M NaOH 滴定食醋水溶液，每滴加約 1 mL 之 NaOH 溶液，讀記一次 pH 值。快達到當量點時，pH 值變化較大（此滴定約為 pH 5.5），改為每加 0.2 mL 讀記一次。pH 值超過 10 時改為每加 1 mL 讀記一次 pH 值，pH 值超過 11 接近 pH 12 時停止滴定。 (2) 滴定過程中應觀察記錄溶液顏色變化。	

10.

- (1) 實驗結束，酸鹼中和後之廢液主要含醋酸鈉，可倒於水槽。剩餘未用完之 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 則倒入指定回收瓶中。
- (2) 關閉酸鹼度測定計電源，清洗電極並浸泡在乾淨的去離子水中或套入含有 3M KCl 之電極套內。
- (3) 滴定管沖洗乾淨，倒置夾於滴定管夾上。

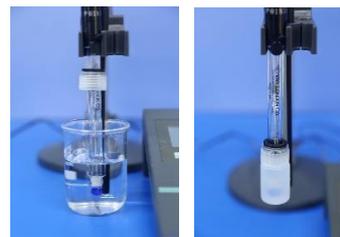


圖 5 酸鹼度測定計與滴定裝置