



電位滴定法之應用

2025/02/04修訂

領取專用器材

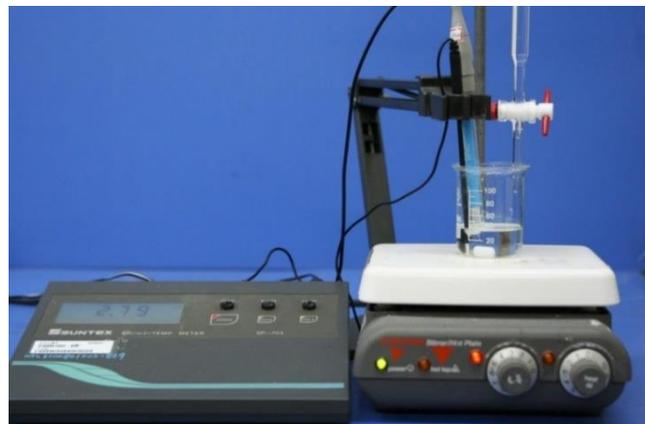
- 1個攪拌子（助教發收）
- 1支25 mL滴定管
- 2個125 mL錐形瓶
- 1個100 mL容量瓶
- 1個小漏斗（滴定管加液用）
- 5 mL吸量管及安全吸球（共用）
- pH 7.00、pH 4.00標準緩衝溶液（共用）

提醒：

✓ 食醋取量為2.5 mL

準備個人器材

- 2個100 mL燒杯（裝食醋與去離子水）
- 洗瓶（沖洗電極用）
- 250 mL燒杯（盛裝廢液）





實驗目的與技能

目的

- 學習配製及標定二級標準鹼NaOH溶液
- 以電位測量法決定酸鹼滴定當量點
- 測定醋酸之解離常數， K_a

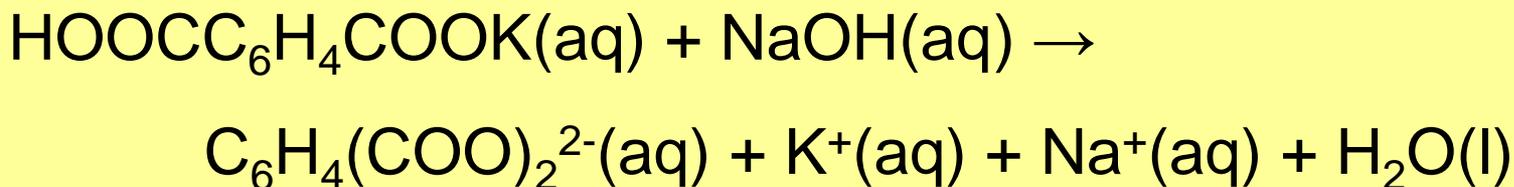
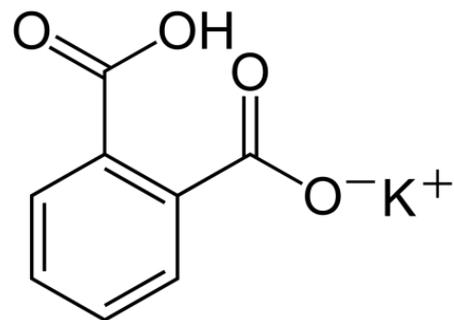
技能

- 酸鹼度測定計（pH計）使用
- 容量瓶
- 作圖
- 刻度吸量管與滴定管使用
- 分析天平
- 藥品稱量
- 加熱攪拌器



標準酸鹼與標定

- 一級標準品：純度高、莫耳質量大、不易潮解
 - 一級標準鹼：碳酸鈉 (Na_2CO_3)
 - 一級標準酸：鄰苯二甲酸氫鉀 (potassium hydrogen phthalate, KHP)
- 二級標準鹼 NaOH
 - 以KHP標定NaOH
 - KHP為單質子弱酸



$$C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = n_{\text{KHP}} = \frac{\text{Mass}_{\text{KHP}}}{204.22}$$

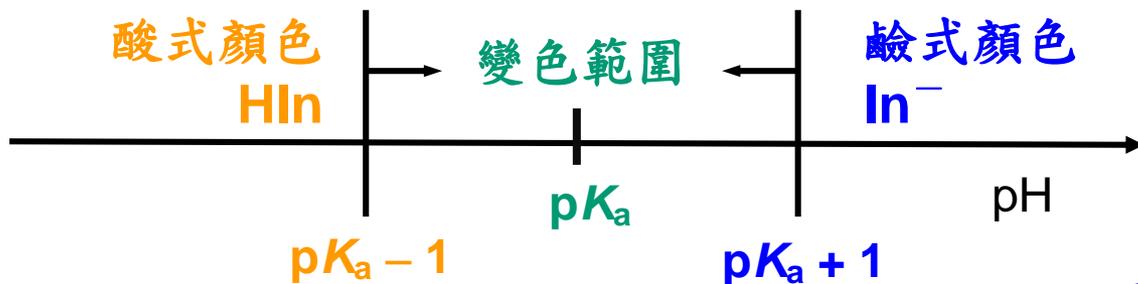


酸鹼指示劑

- 酸鹼指示劑：為弱的有機酸 (HIn) 或弱的有機鹼 (In)
- 弱酸 HIn 與其共軛鹼 In⁻ 具不同的顏色



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

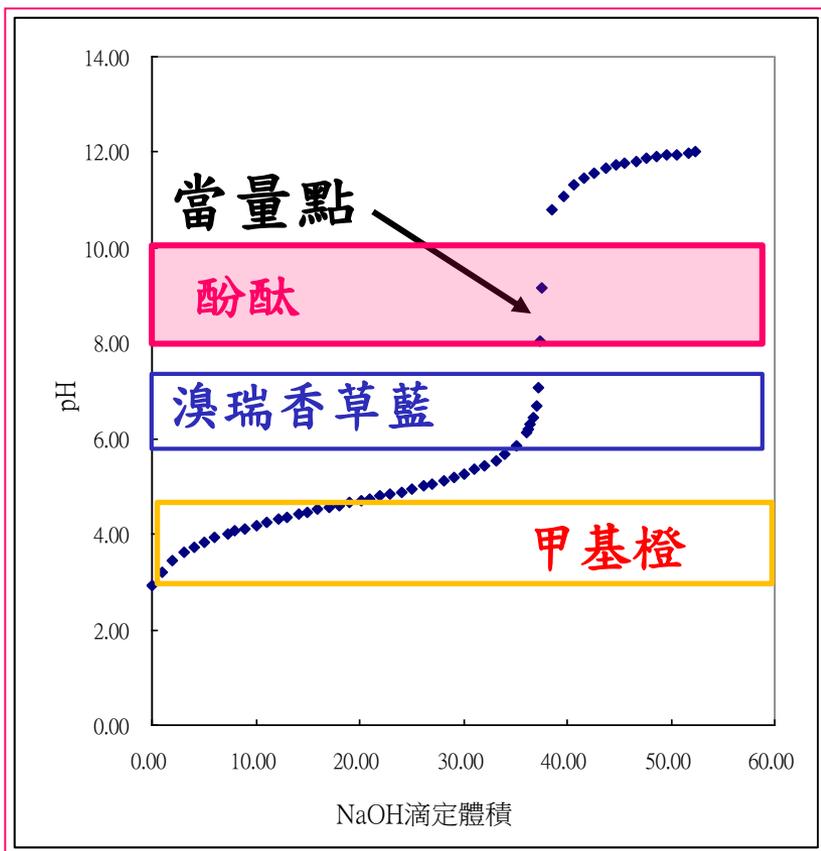
H⁺的莫耳數 =
OH⁻的莫耳數

- 酸鹼滴定接近當量點 (equivalence point) 時溶液pH大幅度變化；使指示劑變色，表示達到滴定終點 (end point) 停止滴定
- 依酸鹼滴定當量點之酸鹼性，選擇適當的指示劑
 - 強酸-強鹼滴定，當量點 $\text{pH} = 7$
 - 強酸-弱鹼滴定，當量點 $\text{pH} < 7$
 - 弱酸-強鹼滴定，當量點 $\text{pH} > 7$



酸鹼中和當量點

- 酸鹼滴定於接近當量點時，pH值變化非常顯著
- 由測量pH值變化或指示劑顏色變化判定滴定終點



指示劑	酸式顏色	變色pH	鹼式顏色
甲基橙	紅	3~4	橙
溴瑞香草藍	黃	6~7	藍
酚酞	無色	8~10	紫紅

弱酸強鹼滴定曲線



電位滴定法決定當量點

- 以電位 (pH) 隨滴定劑體積之變化曲線決定滴定當量點
- 每滴加一次滴定劑 (titrant) 測量記錄電位讀數 (pH)
- 一般決定當量點的方法有三種：
 1. 酸鹼滴定曲線
 2. 一次微分曲線
 3. 二次微分曲線

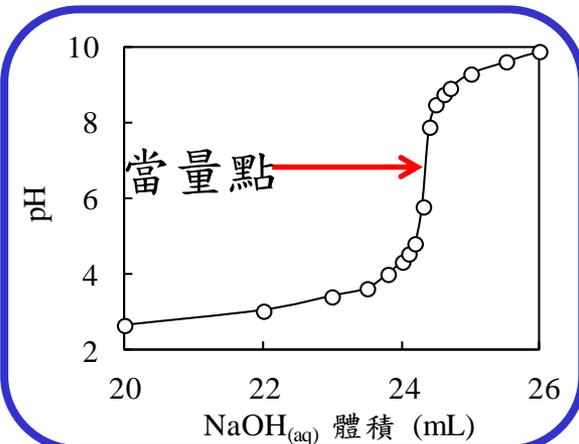




作圖決定當量點

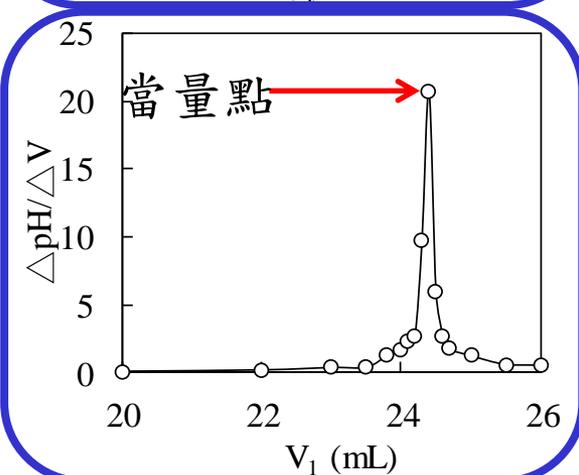
1. 酸鹼滴定曲線

曲線中斜率最大的點即當量點



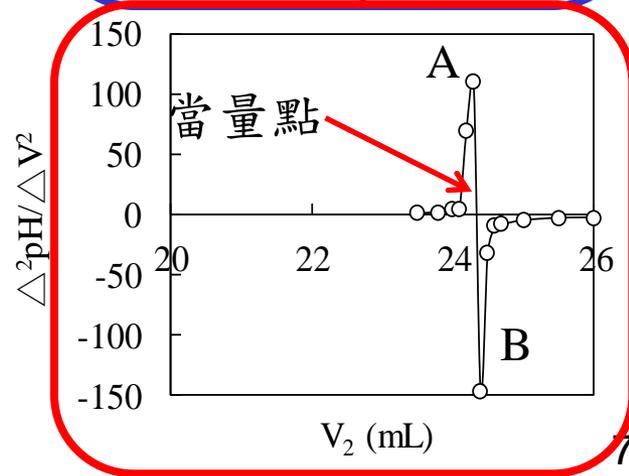
2. 一次微分曲線

曲線最大值即是當量點



3. 二次微分曲線

圖中A、B點所連直線之x截距





弱酸之酸解離常數

- 弱酸強鹼滴定： $\text{HA}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{A}^-(\text{aq})$
- 弱酸之解離平衡及平衡常數： $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

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

- 達半當量點 (half-equivalence point)

$$[\text{HA}] = [\text{A}^-], [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a$$

故半當量點之 $\text{pH} = \text{p}K_a$

例：當量體積 = 37.50 mL

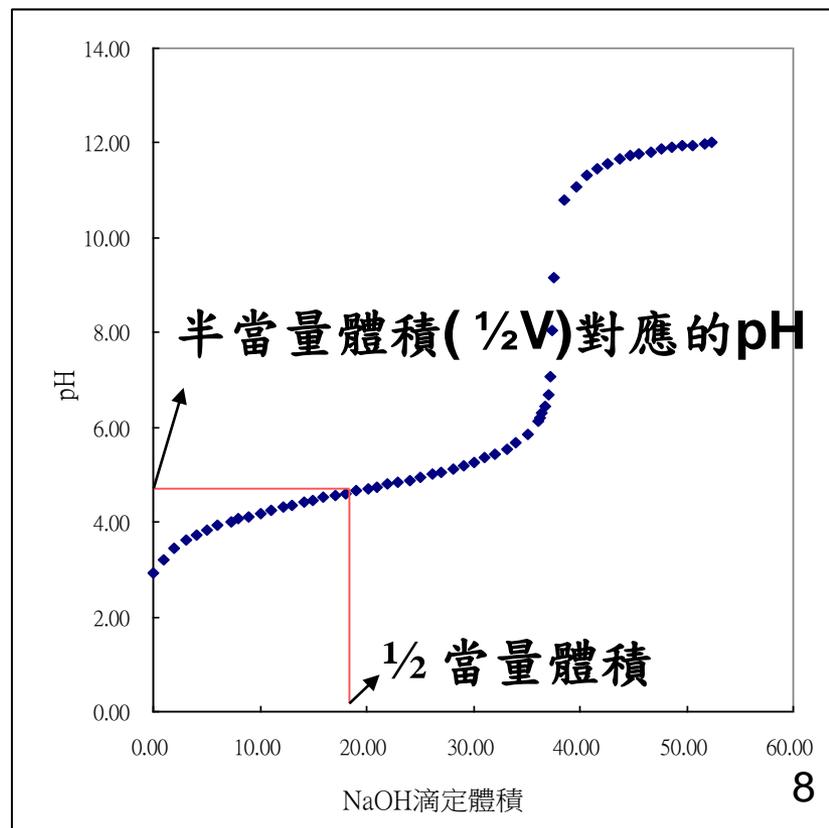
半當量體積 = 18.75 mL

$V_1 = 18.00$ $\text{pH}_1 = 4.60$

$V_2 = 19.10$ $\text{pH}_2 = 4.65$

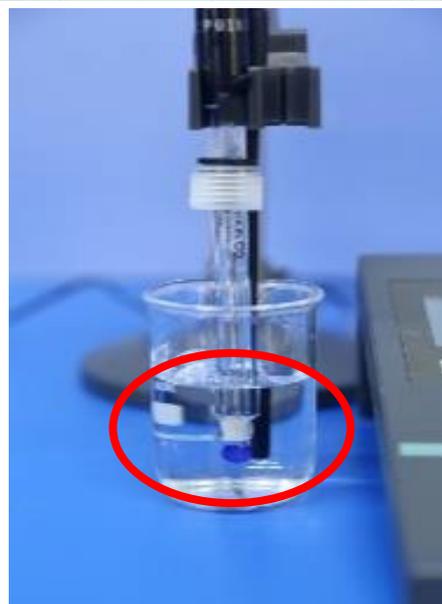
半當量體積所對應 $\text{pH} = \text{p}K_a = \underline{4.63}$

$$K_a = 10^{-4.63} = \underline{2.3 \times 10^{-5}}$$





酸鹼度測定計 (pH 計)

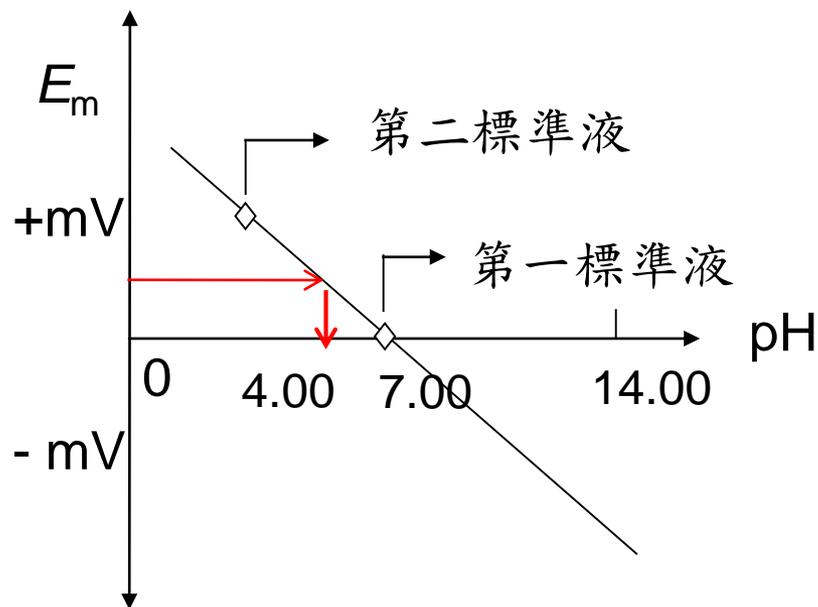


pH計包含：

- 複合電極
參考電極（常為Ag/AgCl電極），電位為定值
指示電極（常為玻璃電極），電位隨 $[H^+]$ 而定
- 溫度探測棒：測量溶液溫度
- 電位測量計：用以量測兩電極間的電位差



溶液pH值與量測電位



依據能斯特方程式 Nernst eqn.

$$E_m = K - 2.3RT(\text{pH})/nF$$

$$E_m = mT(\text{pH}) + K$$

E_m ：量測電位

K ：常數，數值隨電極而定

R ：氣體常數

T ：溶液之絕對溫度

pH ：溶液pH值

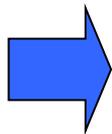
n ：電極反應中之電子轉移數

F ：法拉第常數

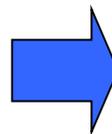


實驗流程

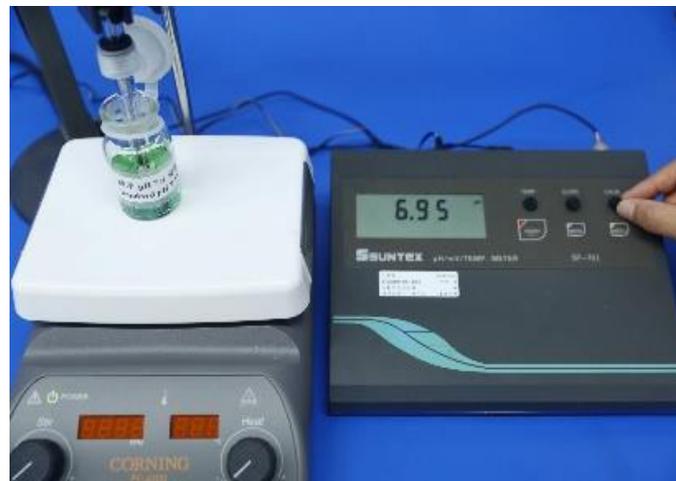
(I) 配製 0.1 M NaOH



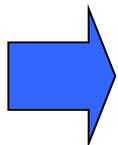
(II) 標定 NaOH



(III) 校正 pH 計



(IV) 測定食醋滴定曲線





步驟1：二級標準鹼之配製



- 取10 mL之1 M NaOH置於100 mL 容量瓶中
- 加水至容量瓶標線，上下倒置數次混合均勻，轉置於燒杯中
- 以約5 mL 之0.1 M NaOH潤洗滴定管 2 次後，加滿並排除氣泡
- 讀取滴定管初體積 (V_i) 至0.01 mL

- ✓ 以少量NaOH(aq)潤洗滴定管，以免不足以進行全程實驗
- ✓ 確定滴定管活栓下方之氣泡已經完全排除



步驟2：標定氫氧化鈉



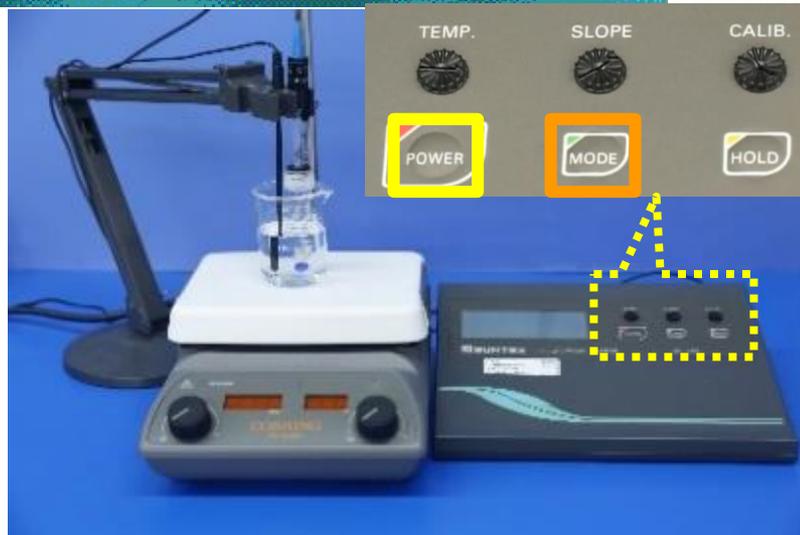
- 以分析天平秤記約0.20~0.22 g 鄰苯二甲酸氫鉀 (KHP)
- 轉置於125 mL錐形瓶，加50 mL去離子水溶解之
- 加入2滴酚酞指示劑，以 0.1 M NaOH 滴定
- 滴至溶液呈粉紅色30秒不褪色達滴定終點，記錄 V_f
- 進行第二次重複滴定
- 計算 NaOH 平均濃度

- ✓ KHP不可過量，以免NaOH不夠
- ✓ KHP需完全溶解，再進行滴定
- ✓ 可以同時準備另一瓶KHP進行溶解



步驟3-1：pH計組裝與熱機

pH 計背面插接孔



- 按壓“POWER”鍵，開機暖機10分鐘
- 按壓“MODE”鍵，檢查pH計溫度顯示為室溫，確定測溫棒插接穩固
- 以旋轉方式取下電極套
- 以洗瓶裝去離子水清洗電極後，浸泡於乾淨去離子水中



- 旋轉移除電極套

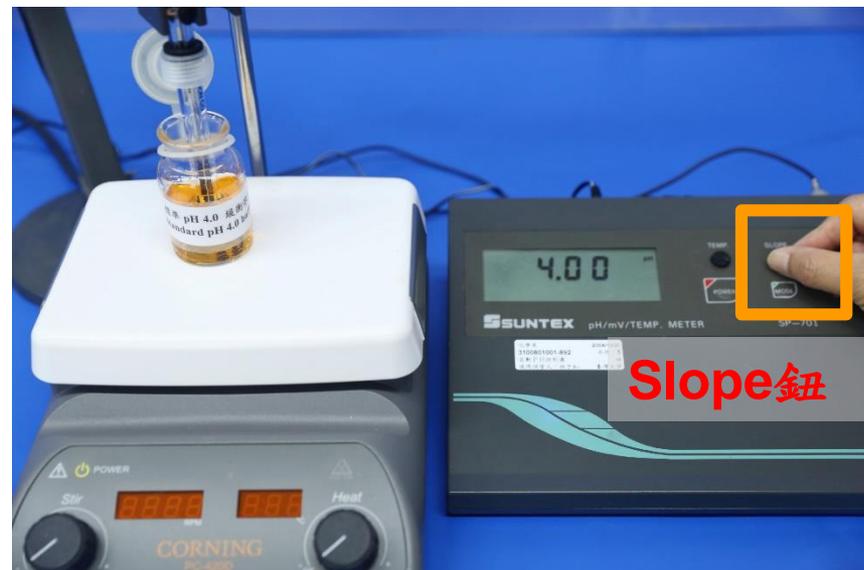
- ✓ 複合玻璃電極價昂3,000元！小心操作
- ✓ 電極損毀須賠償



步驟3-2：校正pH計



校正 pH 7.00 ⇒ Calib 鈕

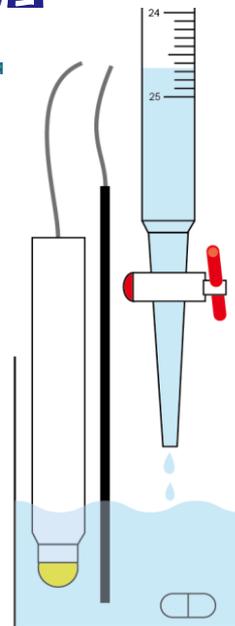


校正 pH 4.00 ⇒ Slope 鈕

- 領取公用標準緩衝液 pH 7.00、pH 4.00（二組共用）
- 測溫棒及電極浸於pH 7.00 緩衝溶液中，旋轉**Calib**鈕至顯示「7.00」
- 按壓**HOLD**鈕鎖定螢幕，取出並沖洗電極與測溫棒，以面紙沾拭乾
- 將測溫棒及電極浸於pH 4.00 緩衝溶液中，按壓**HOLD**鈕解除螢幕鎖定，旋轉**Slope**鈕至顯示「4.00」
- 取出電極，沖洗乾淨後，置於乾淨去離子水中備用



步驟4：0.1 M NaOH 滴定食醋



- 記錄食醋品牌及瓶上濃度標示
- 以刻度吸量管精確取約**2.5 mL 食醋**於100 mL燒杯
- 加入 40 mL 去離子水、2滴酚酞指示劑、1個攪拌子
- 架設滴定裝置，將pH電極及測溫棒浸入於待測食醋溶液中

- ✓ 架設裝置時需將攪拌子與電極位置錯開，避免攪拌子撞擊電極
- ✓ 鹽橋需充分浸入於溶液中，pH值才會穩定



步驟5：食醋之滴定

pH	滴加體積 (mL)
< 5.5	1.0
5.5 ~ 10 (近當量點)	0.2
> 10	1.0
> 11	停止滴定

- 滴定管加滿NaOH至約"0"刻度位置，讀記 V_i
- 使用已標定濃度之0.1 M NaOH 滴定食醋水溶液
- 參照上表，每滴加一次定量NaOH後，記錄 V 與pH值
- 記錄每次滴加之滴定管體積 V 值、pH值、溶液顏色



實驗注意事項

- 背藍線滴定管特別細長，沖洗時要小心，避免折斷
- 玻璃製pH電極需放在電極架上，避免取下造成撞擊破裂
- pH電極及背藍線滴定管均價格昂貴，小心操作，打破需賠償

實驗結束

- ✓ 酸鹼滴定廢液為鹽類水溶液，直接水槽排放
- ✓ 未用完之NaOH(aq)倒入指定回收瓶
- ✓ pH電極浸泡於乾淨去離子水中，關閉電源，不拔插頭
- ✓ 週五實驗班，電極收存於加3 M KCl溶液之電極套中
- ✓ 拔掉加熱攪拌器插頭，收好電源線
- ✓ 清洗滴定管並倒置滴乾
- ✓ 清洗並清點公用器材簽名後，請助理助教簽核
- ✓ 簽退數據時攪拌子交還助教
- ✓ 值日生完成所安排之工作



實驗數據處理

完整報告

- 計算

(1) NaOH平均標定濃度

$$C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = n_{\text{KHP}} = \frac{\text{Mass}_{\text{KHP}}}{204.22}$$

- 以Excel完成計算與作圖附於實驗報告中，包括：

(2) 數據表格

(3) 滴定曲線、一次微分圖、二次微分圖

(4) 標示當量點

- 計算食醋中

(5) 醋酸的體積莫耳濃度 (C_{HOAc})

$$C_{\text{HOAc}} V_{\text{HOAc}} = C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}$$

(6) 醋酸之重量百分濃度 (設食醋密度為 1.00 g/cm^3)

例：

若 $C_{\text{HOAc}} = 0.737 \text{ M}$  $\frac{0.737 \text{ mol/L} \times 60.0 \text{ g/mol}}{1000 \text{ mL/L} \times 1.00 \text{ g/mL}} \times 100\% = 4.42\%$

- 以滴定曲線之半當量點，決定

(7) 醋酸之 pK_a 並與文獻值比較



數據分析範例：食醋滴定pH值

$$V_{\text{滴定}} = V_{\text{讀值}} - V_{\text{起始值}}$$

例： $0.35 - 0.35 = 0.00$

$1.35 - 0.35 = 1.00$

標示半當量點

V _{讀值} (mL)	V _{滴定} (mL)	pH
0.35	0.00	2.94
1.35	1.00	3.34
2.35	2.00	3.60
3.35	3.00	3.78
4.35	4.00	3.92
5.35	5.00	4.03
6.35	6.00	4.13
7.35	7.00	4.22
8.35	8.00	4.31
9.35	9.00	4.39
10.35	10.00	4.47
11.35	11.00	4.54
12.35	12.00	4.62
13.35	13.00	4.70
14.35	14.00	4.78
15.35	15.00	4.86

標示當量點

V _{讀值} (mL)	V _{滴定} (mL)	pH
16.35	16.00	4.95
17.35	17.00	5.05
18.35	18.00	5.17
19.35	19.00	5.30
20.35	20.00	5.47
20.55	20.20	5.51
20.75	20.40	5.56
20.95	20.60	5.60
21.15	20.80	5.66
21.35	21.00	5.72
21.55	21.20	5.79
21.75	21.40	5.85
21.95	21.60	5.93
22.15	21.80	6.04
22.35	22.00	6.17
22.55	22.20	6.33
22.75	22.40	6.57
22.95	22.60	6.86
23.15	22.80	8.35
23.35	23.00	9.20
23.55	23.20	9.80
23.75	23.40	10.21
24.75	24.40	11.09



食醋滴定數據處理

$$V_1 = \frac{0.00 + 1.00}{2} = 0.50$$

$$V_2 = \frac{0.50 + 1.50}{2} = 1.00$$

$$\Delta\text{pH}/\Delta V = \frac{3.34 - 2.94}{1.00 - 0.00} = 0.40$$

$$\Delta(\Delta\text{pH}/\Delta V)/\Delta V_1 = \frac{0.26 - 0.40}{1.50 - 0.50} = -0.14$$

滴定曲線		一次微分		二次微分	
V_{NaOH}	pH	V_1	$\Delta\text{pH}/\Delta V$	V_2	$\Delta(\Delta\text{pH}/\Delta V)/\Delta V_1$
0.00	2.94	0.50	0.40	1.00	-0.14
1.00	3.34	1.50	0.26	2.00	-0.08
2.00	3.60	2.50	0.18	3.00	-0.04
.....
22.40	6.57	22.50	1.45	22.60	30.00
22.60	6.86	22.70	7.45	22.80	-16.00
22.80	8.35	22.90	4.25	23.00	-6.25
23.00	9.20	23.10	3.00	23.20	-4.75

標示當量點



Excel函數運算

	A	B	C
1			
2	V讀值(mL)	V滴定(mL)	pH
3	1.25	=A3-1.25	3.09
4	2.25		3.46
5	3.25		3.70
6	4.25		3.86
7	5.25		3.99
8	6.25		4.10
9	7.25		4.20
10	8.25		4.29
11	9.25		4.37
12	10.25		4.45



	A	B	C
1			
2	V讀值(mL)	V滴定(mL)	pH
3	1.25	0.00	3.09
4	2.25	1.00	3.46
5	3.25	2.00	3.70
6	4.25	3.00	3.86
7	5.25	4.00	3.99
8	6.25	5.00	4.10
9	7.25	6.00	4.20
10	8.25	7.00	4.29
11	9.25	8.00	4.37
12	10.25	9.00	4.45

- 將 $V_{\text{讀值}}$ 及pH值輸入至Excel表中
- 如圖輸入算式，扣除 V_i ，作為 $V_{\text{滴定}}$ 起始值
- 直接複製&貼上 $V_{\text{滴定}}$ 起始值的儲存格，自動完成計算



Excel 函數計算一次與二次微分

B	C	D	E
		一次微分	
V 滴定 (mL)	pH	V1 (mL)	dpH/dV (mL ⁻¹)
0.00	3.09	$=(B3+B4)/2$	
1.00	3.46		
2.00	3.70		
3.00	3.86		
4.00	3.99		
5.00	4.10		

B	C	D	E
		一次微分	
V 滴定 (mL)	pH	V1 (mL)	dpH/dV (mL ⁻¹)
0.00	3.09	0.50	$=(C4-C3)/(B4-B3)$
1.00	3.46	1.50	
2.00	3.70	2.50	
3.00	3.86	3.50	
4.00	3.99	4.50	
5.00	4.10	5.50	



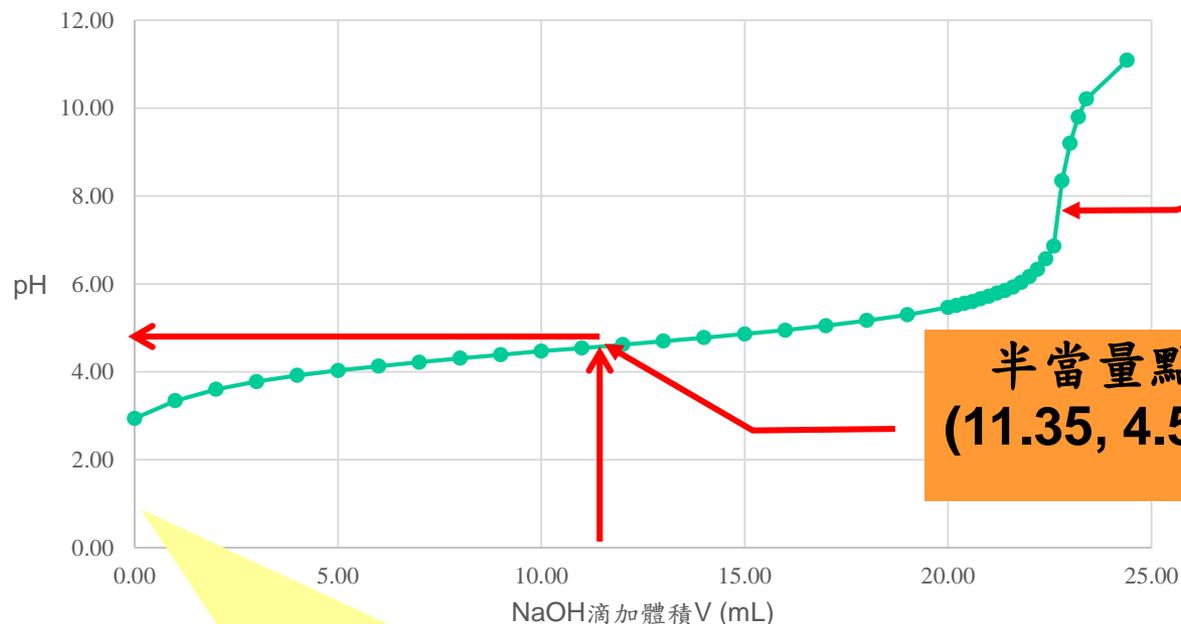
B	C	D	E
		一次微分	
V 滴定 (mL)	pH	V1 (mL)	dpH/dV (mL ⁻¹)
0.00	3.09	0.50	0.37
1.00	3.46	1.50	0.24
2.00	3.70	2.50	0.16
3.00	3.86	3.50	0.13
4.00	3.99	4.50	0.11
5.00	4.10	5.50	

- Excel 格位中設定四則運算
- 複製、貼上自動完成計算



食醋滴定曲線作圖範例

酸鹼滴定曲線圖



當量點
(22.70, 7.45)

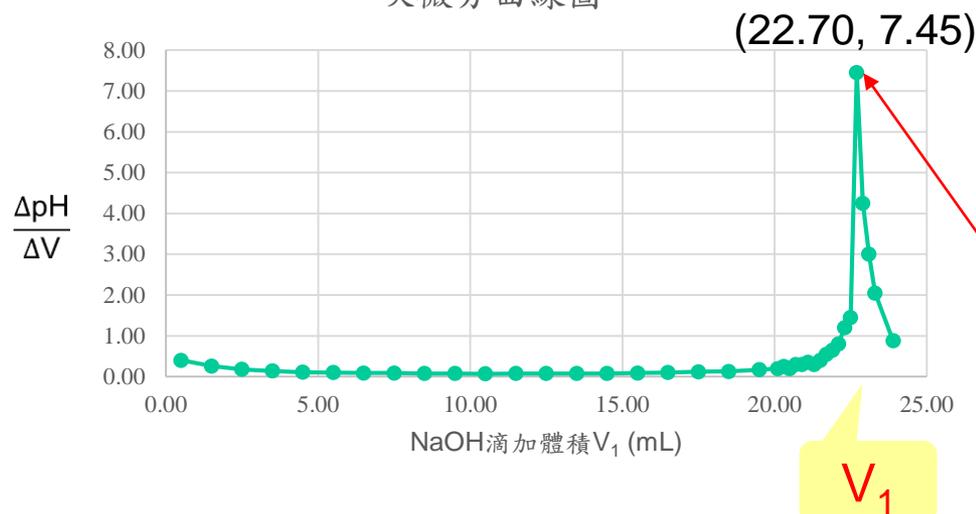
半當量點
(11.35, 4.57)

- ✓ 使用 $V_{\text{滴定}} (= V_{\text{讀值}} - V_{\text{起始值}})$ 作為X軸，X軸起始點為 0.00 mL
- ✓ 插入『XY散佈圖』，選『帶有平滑線及資料標記之散佈圖』
- ✓ 標示當量點及半當量點

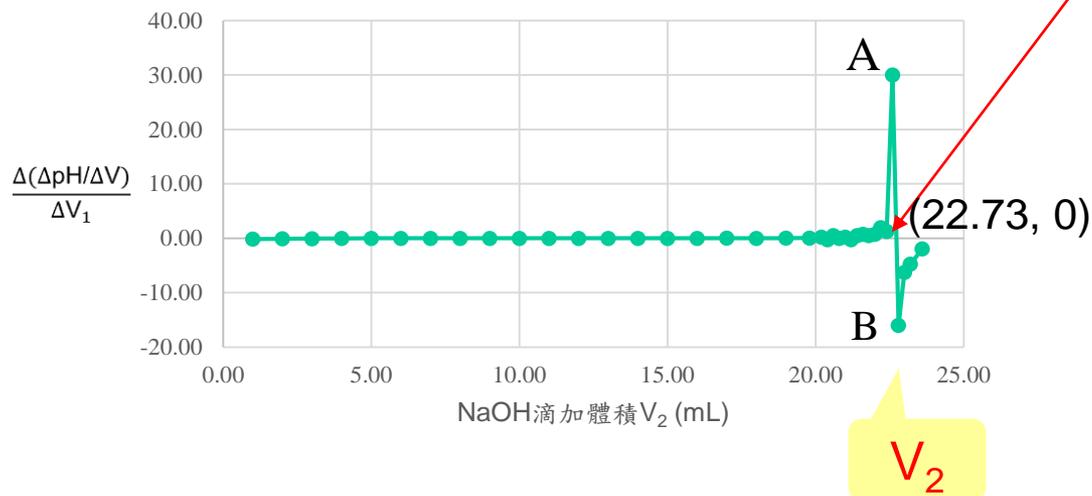


一次微分與二次微分作圖範例

一次微分曲線圖

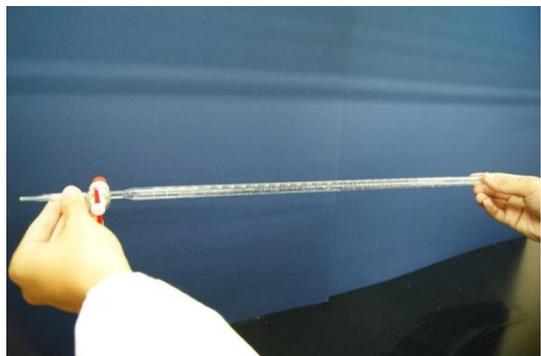


二次微分曲線圖





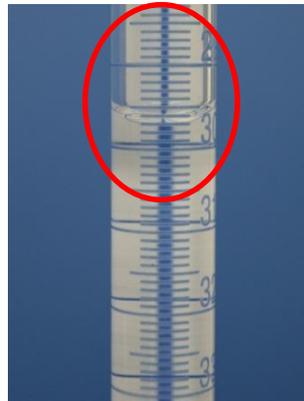
滴定操作注意事項



潤洗



經漏斗加液

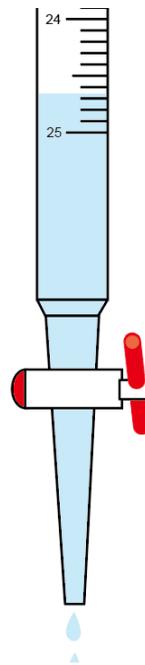


正確讀取刻度



慣用手搖瓶

- 洗淨滴定管後以約5 mL 滴定劑潤洗2次，經小漏斗填裝
- 整支滴定管均應充滿溶液不可有氣泡，趕除底端氣泡
- 讀取記錄滴定管之初體積 V_i 與終體積 V_f 至0.01 mL
- 慣用手搖瓶，另一手控活栓，一人操作
- 滴定管因管徑細長，清洗與操作時要小心，勿折斷

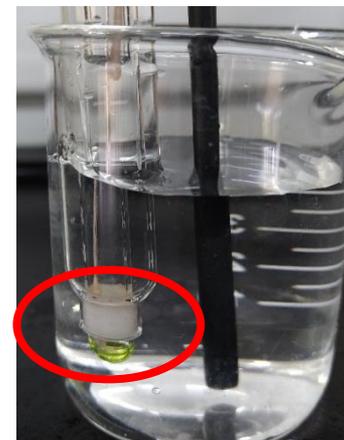




pH計使用注意事項

- 勿將電極自架上取下
- 測溫棒與電極一起放入溶液中
- 電極前端鹽橋需充分浸入待測溶液
- 每次更換溶液，要以去離子水洗淨電極與測溫棒，並以面紙沾拭乾
- 正確校正pH計
 - ✓ 確認溫度正確
 - ✓ 先校正pH 7.00
 - ✓ 再校正pH 4.00
- 攪拌子與電極位置錯開
- 攪拌子持續攪拌、連續量測！
- 電極暫不使用時需浸在乾淨去離子水中

- ✓ 複合玻璃電極
TWD 3,000！
- ✓ 電極損毀須賠償



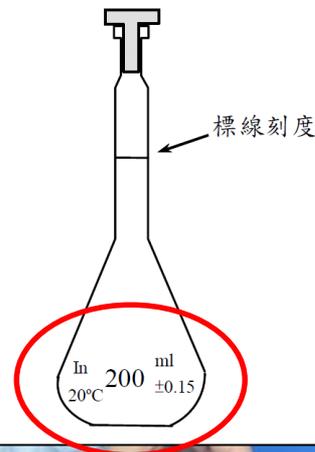
✓ 鹽橋浸於溶液中





容量瓶

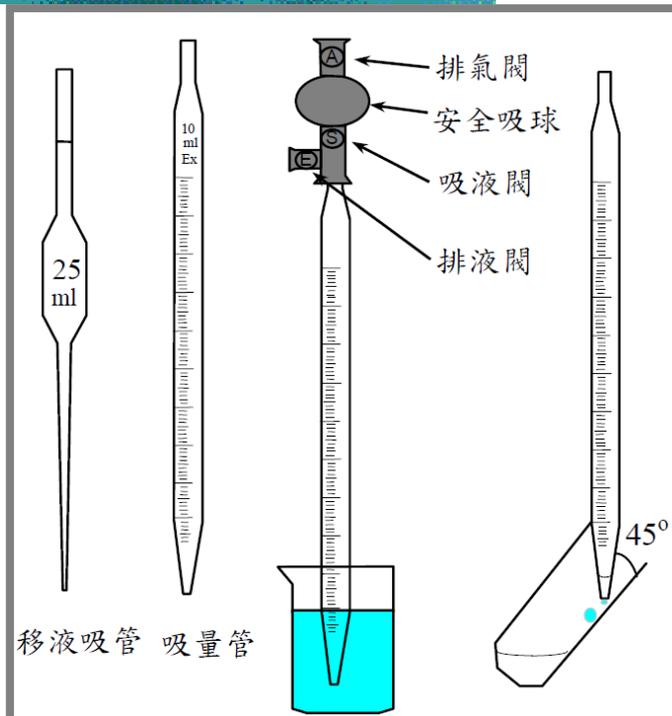
- 容量瓶及瓶蓋清洗乾淨後用蒸餾水淋洗數次
- 精稱固體藥品置於燒杯中，以部分水（溶劑）溶解後，再將溶液經由漏斗完全移轉入容量瓶
- 用適量水（溶劑）淋洗燒杯及漏斗3次以上
- 加水（溶劑）到容量瓶2/3容積
- 沿水平方向旋轉式搖動瓶，初步混合溶液
- 以滴管小心加水到標線位置（勿用洗瓶添加）
- 蓋好瓶塞，一手壓按住瓶塞，另一手托住瓶體，將瓶倒轉，使氣泡上升到頂，並將瓶沿水平方向旋轉使溶液混合，再倒轉回來；重覆此倒置混合數次
- 混合均勻的溶液倒入燒杯中取用
- 容量瓶不可置於烘箱中高溫烘乾，以免影響體積
- 不將容量瓶當作直接加熱反應的器具或儲存瓶使用
- 容量瓶使用後應盡速沖洗乾淨





移液吸管與刻度吸量管

- 移液吸管玻璃管端只有一個標線，量取單一體積
- 刻度吸量管有較細微體積刻劃，用以變換所量取液體的體積
- 吸量管不可放置於烘箱高溫烘乾，以免體積改變
- 使用前先洗淨，再以少量待取試液潤洗2次
- 檢查安全吸球無漏氣後，裝接在吸量管上端
- 安全吸球不要裝入太深，以免擋住控制氣閥
- 吸量管的管口放進溶液中，不宜放的太淺，以免吸到空氣
- 吸取溶液超過吸量管標線，調整溶液到標線位置
- 轉置溶液於接收器皿時，吸量管口需貼靠器壁
- 拔除安全吸球，全部流放後停留約15秒
- 殘餘尖端溶液不強制排放
- 實驗後儘速沖洗乾淨

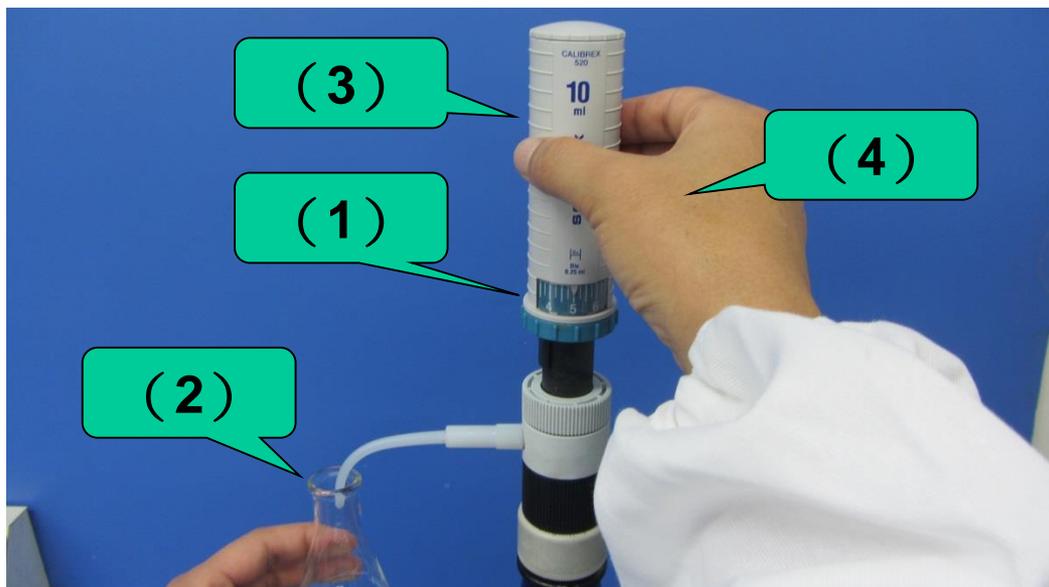


- 壓按A閥排氣，擠壓球體，將吸球內空氣排出
- 壓按S閥吸液，球體慢慢膨脹將液體吸入管內
- 壓按E閥排液，則可將液體排放



定量液體分注器

- (1) 檢視刻度設定正確，不再調動刻度
- (2) 盛接器皿靠近唧筒出口
- (3) 輕拉抽氣唧筒到頂
- (4) 慢壓唧筒到底，取得溶液





電位滴定使用的這支滴定管（可參考課本T-29）：

- 25：指這支滴定管的體積是25 mL
- 0.05：指這支滴定管的最小刻度是0.05 mL
- DIN，AS：指按德國工業標準DIN（另有ISO或EN標準），屬AS等級（檢驗室等級，精密度高於B級）
- EX +30 s：指這支滴定管是『量出式，To Deliver』量器，流放後靜待30秒
- 20°C：這支滴定管的校正溫度
- ± 0.03 ：這支滴定管的容許誤差/公差（tolerance）是 ± 0.03 mL
- EM：這支滴定管的廠牌