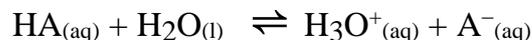


酸的滴定分析

目的 製備氫氧化鈉溶液並以滴定法標定其濃度，再以此標準鹼液滴定酸，分析食用醋中的醋酸及果汁中的檸檬酸含量。以期由此實驗的過程中瞭解酸鹼的意義與性質，並學習酸鹼溶液的配製與濃度的確定。

原理 在食物裡，醋和檸檬等具有酸味，蘇打粉等具有澀味，蘇打又稱為鹼。在化學上，酸與鹼有著幾種不同的定義。通常[根據阿瑞尼士(Arrhenius)的定義]酸是指在水溶液中會解離而產生水合氫離子(hydronium ion)， $H^+_{(aq)}$ (或寫成 $H_3O^+_{(aq)}$)，的化合物(或離子)；鹼則是指在水溶液中會解離或將水分子解離而產生水合氫氧離子(hydrated hydroxyl ion)， $OH^-_{(aq)}$ ，的化合物(或離子)。這種定義和我們對食物酸鹼的認知是一致的。醋裡含有醋酸(acetic acid, $HC_2H_3O_2$)，檸檬裡含有檸檬酸(citric acid, $H_3C_6H_5O_7$)，它們都是在水溶液中會解離而產生水合氫離子的分子。蘇打則是一離子化合物，其陰離子會將水分子解離而產生水合氫氧離子。

在水溶液中完全解離的酸和鹼分別稱為強酸與強鹼；而在水溶液中不會完全解離的酸和鹼則分別稱為弱酸與弱鹼。各種弱酸和各種弱鹼的相對強度可以用解離常數(dissociation constant)來做比較。弱酸的解離及其平衡常數可以下列通式表示：



$$K_c = \left[\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]} \right]_{eq} \quad (\text{式 1})$$

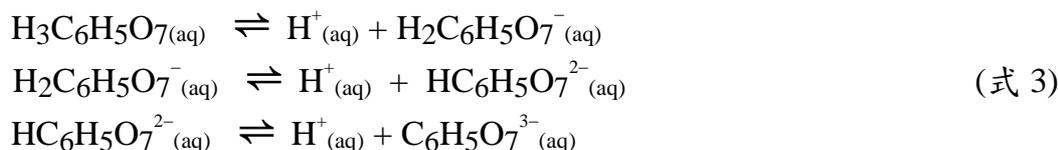
(式 1)中，其中 eq 表示公式中各物質的濃度為其在平衡狀態下的數值。由於弱酸溶液在低濃度下，水在酸解離前後的濃度幾乎保持定值，因此 (式 1)往往被簡化而以下式表示：



$$K_a = \left[\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \right]_{eq} = K_c [H_2O]_{eq} \quad (\text{式 2})$$

K_a 稱為酸解離常數，各種弱酸在相同的濃度下， K_a 值愈大者，其溶液中水合氫離子的濃度愈高。

對於多質子弱酸在水溶液中的解離，則根據其解離的步驟而以數個酸解離常數來探討。例如，檸檬酸為一「三質子酸」：

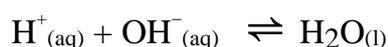


其解離的三個步驟的酸解離常數分別以 K_{a1} 、 K_{a2} ，和 K_{a3} 表示。在 25°C 時， $K_{a1} = 8.7 \times 10^{-4}$ ， $K_{a2} = 1.8 \times 10^{-5}$ ， $K_{a3} = 4.0 \times 10^{-6}$ 。

當酸溶液與鹼溶液混合時，則會進行中和反應(neutralization reaction) 生成水和鹽類。例如，鹽酸與氫氧化鈉的中和生成水和氯化鈉，分子方程式如下：



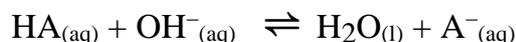
強酸與強鹼間的中和反應，例如(式 4)，都可以下列的淨離子方程式表示：



$$K_n = \left[\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} \right]_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}}{K_w} \quad (\text{式 5})$$

(式 5)中 K_n 稱為中和常數， K_w 則為水的解離常數。在 25°C 時， $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ ，一公升的稀水溶液中約含有 55 莫耳的水，由(式 5)得： $K_n = 5.5 \times 10^{15} \gg 1$ 。從 K_n 可知強酸與強鹼間的中和，反應幾乎完全向右進行。

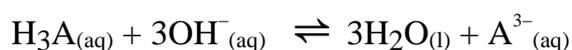
弱酸與強鹼間的中和反應，則可以下列的淨離子方程式表示：



$$K_n = \left[\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{OH}^-]} \right]_{\text{eq}} = \frac{K_a}{K_w} \quad (\text{式 6})$$

若一弱酸的 $K_a \gg K_w$ ，則 $K_n \gg 1$ ，與強鹼間的中和，反應亦幾乎完全向右進行。例如醋酸在 25°C 時， $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ， $K_n = 1.8 \times 10^9 \gg 1$ 。

多質子弱酸與強鹼間的中和反應，以三質子酸為例：



$$K_n = \left[\frac{[\text{A}^{3-}]}{[\text{H}_3\text{A}][\text{OH}^-]^3} \right]_{\text{eq}} = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}}{K_w^3} \quad (\text{式 7})$$

[雙質子酸與強鹼間的中和， $K_n = (K_{a1}/K_w)(K_{a2}/K_w)$ 。]若一「三質子酸」的酸解離常數 $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3} \gg K_w$ ，則 (式 7) 中 $K_n \gg 1$ ，此三質子酸與強鹼間的中和，反應亦幾乎完全向右進行。例如檸檬酸在 25°C 時，由前述的酸解離常數計算， $K_n = 6.3 \times 10^{28} \gg 1$ 。

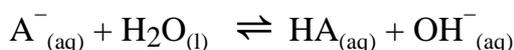
利用第(式 5)、(式 6)、(式 7)，我們可以使用已知濃度的強鹼溶液標定酸的濃度。同樣的，我們也可以使用已知濃度的強酸溶液標定鹼液的濃度。對於在溶液中進行，像酸鹼中和反應一樣快速而且完全的化學反應，可以使用滴定(titration)的方法，由一已知莫耳數或濃度的反應物測定另一反應物的數量或濃度。含有此一已知數量或濃度的反應物的溶液稱為滴定劑(titrant)，而含有另一未知莫耳數及濃度的反應物的溶液則稱為被滴定液(titrant)。在滴定的過程中，我們可以將一定體積的被滴定液置於一燒杯內，將滴定劑置於滴定管(buret)內逐滴加入燒杯內至反應的當量點(equivalence point)為止(也可以將被滴定液置於滴定管，滴定劑置於燒杯內)。此時，燒杯中的 OH^- 的莫耳數等於 H^+ 的莫耳數。

酸鹼中和反應的速度極快。以強酸(H^+)與強鹼(OH^-)為例，等體積的 0.2 M 強酸與 0.2 M 強鹼混合，中和反應的半衰期(即氫離子與氫氧離子的濃度由 0.1 M 降至 0.05 M 所需的時間)約為 7×10^{-11} 秒。

如何得知酸鹼滴定達到當量點？由於滴定溶液(即燒杯內被滴定液與滴定劑的混合溶液)的氫離子濃度，氫氧離子濃度，和 pH 值(三者相關： $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+]$ ， $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$)在當量點附近隨著少量的滴定劑的加入會產生很明顯的變化。例如在 25°C 時，一 25.0 mL 的 0.1 M 強酸被滴定液的 pH 值為 1.0，若分別加入 24.9 mL、25.0 mL、25.1 mL、和 50.0 mL 的 0.1 M 強鹼滴定劑，則滴定溶液的 pH 值分別成為 3.7、7.0、10.3、和 12.5。因此使用 pH 計(pH meter)，酸鹼試紙(pH paper)，或是在滴定溶液中加入適當的酸鹼指示劑，都可以觀察到當量點。當然，若被滴定液或滴定劑是深色的，例如「烏醋」，則往往無法從指示劑的顏色變化觀察到當量點。

事實上，使用指示劑的方法在滴定的過程中，觀察到指示劑顏色變化的是滴定終點(end point)，而非當量點。因此我們必需選擇變色的 pH 值範圍和滴定溶液在當量點的 pH 值相近的指示劑，使得到達滴定終點和當量點時所需加入的滴定劑的數量幾乎相同。

如何計算滴定溶液在當量點的 pH 值以選擇適當的指示劑？以本實驗的強鹼對酸的滴定為例，從(式 5)、(式 6)、(式 7)的討論可知無論酸是強酸還是弱酸，在到達當量點時反應都可以說是完全的。因此生成物就是鹽類的水溶液，滴定溶液在當量點的 pH 值就是鹽類在當時濃度的 pH 值。強鹼與強酸中和所生成的鹽類，例如氯化鈉，是中性的，因此強鹼與強酸的滴定在到達當量點時的 pH 值在 25°C 時為 7。強鹼與弱酸中和所生成的鹽類，例如醋酸鈉，則是鹼性的。強鹼對弱酸的滴定可以(式 6)的逆反應討論：



$$K_b[A^{-}] = \left[\frac{[\text{HA}][\text{OH}^{-}]}{[A^{-}]} \right]_{\text{eq}} = \frac{1}{K_n} = \frac{K_w}{K_a[\text{HA}]} \quad (\text{式 8})$$

(式 8)中， A^{-} 稱為酸 HA 的共軛鹼， K_b 則為 A^{-} 的鹼解離常數。由於通常 $K_n \gg 1$ ，因此 $K_b \ll 1$ 。若定義 $C_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [A^{-}]$ ，即弱酸與其共軛鹼的總濃度，則由於 $K_b \ll 1$ ，因此在鹽類的水溶液裡： $[A^{-}] \gg [\text{HA}]$ ， $[A^{-}] \approx C_{\text{HA}}$ 。將上式及 $[\text{HA}] = [\text{OH}^{-}]$ 代入(式 8)可得：

$$K_b = \frac{[\text{OH}^{-}]_{\text{eq}}^2}{C_{\text{HA}}} ; \quad [\text{OH}^{-}]_{\text{eq}}^2 = K_b C_{\text{HA}}$$

$$[\text{H}^{+}]_{\text{eq}}^2 = \frac{K_w^2}{[\text{OH}^{-}]_{\text{eq}}^2} = \frac{K_a K_w}{C_{\text{HA}}} ; \quad [\text{H}^{+}]_{\text{eq}} = \sqrt{\frac{K_a K_w}{C_{\text{HA}}}}$$

$$\text{pH}_{\text{eq}} = -\log[\text{H}^{+}]_{\text{eq}} = -\frac{1}{2} \log K_w + \frac{1}{2} \log \left[\frac{C_{\text{HA}}}{K_a} \right] \quad (\text{式 9})$$

$$\text{在 } 25^{\circ}\text{C 時: } \text{pH}_{\text{eq}} = 7.0 + \frac{1}{2} \log \left[\frac{C_{\text{HA}}}{K_a} \right] \quad (\text{式 10})$$

在(式 9)、(式 10)中，其中下標 eq 同時代表平衡狀態與當量點。

例題一 在 25 °C 以 NaOH_(aq) 滴定一含 2.5×10^{-2} mol 醋酸 ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) 的溶液，求到達當量點時滴定溶液的 pH 值。

解：若達到當量點時滴定溶液的體積為

(a) 500 mL 由(式 10)：

$$\text{pH}_{\text{eq}} = 7.0 + \frac{1}{2} \log \left[\frac{(2.5 \times 10^{-2}) / (0.500)}{1.8 \times 10^{-5}} \right] = 8.7$$

(b) 1000 mL 由(式 10)：

$$\text{pH}_{\text{eq}} = 7.0 + \frac{1}{2} \log \left[\frac{(2.5 \times 10^{-2}) / (1.000)}{1.8 \times 10^{-5}} \right] = 8.6$$

例題一的結果顯示對一定量的酸與鹼，滴定溶液的總體積對當量點的 pH 值沒有太大的影響。此外，由計算的結果對此一滴定系統可以選擇變色的 pH 值範圍介於 8.3 至 10.0 的酚酞(phenolphthalein)，做為指示劑。

強鹼對多質子弱酸的滴定，以氫氧化鈉對三質子酸 H₃A 為例，在滴定的過程中會產生三個當量點。在第一、第二、以及第三當量點，滴定溶液可分別視為 NaH₂A、Na₂HA、及 Na₃A 的水溶液，其 pH 值則可用(式 9)，(式 10)分別代入酸解離常數 K_{a1}、K_{a2}、及 K_{a3} 計算。

例題二 在 25 °C 以 NaOH_(aq) 滴定一含有 5×10^{-4} mol 檸檬酸的 500 mL 溶液，估計到達第三當量點時滴定溶液的 pH 值。

解：由例題一可知所加入滴定劑體積的多寡對當量點時滴定溶液的 pH 值沒有太大的影響。我們可以直接以 $C_{\text{HA}} = C_{\text{H}_3\text{A}} = (5 \times 10^{-4}) / (0.500) = 1 \times 10^{-3}$ 及 $K_a = K_{a3} = 4.0 \times 10^{-6}$ 代入(式 10)求得 $\text{pH}_{\text{eq}3} = 8.2$ 。再根據此數據選擇適當的指示劑，例如酚酞……。

如何製備標準濃度的強酸或強鹼溶液以做為滴定劑？強酸與強鹼通常都不安定，因此無法以「稱取一定重量的試樣配製成一定體積的溶液」的方法得到標準濃度的溶液。氫氧化鈉固體及濃硫酸是家庭和實驗室常用的乾燥劑，因為它們具有很強的收溼性(hygroscopicity)。鹽酸和硝酸有刺鼻的味道，這是因為它們具有揮發性。這些性質都會改變酸鹼溶液的濃度或強鹼固體試樣的重量。強鹼固體，像氫氧化鈉，無法以簡單的加熱方法予以乾燥，因此我們只能估計而不能準確的算出在一定重量的試樣中的莫耳數或當量數。此外，鹼液更會被溶解在水裡的二氧化碳所形成的碳酸中和而逐漸降低濃度。(古典的燃燒產物分析，就是以氫氧化鈉溶液做為二氧化碳的吸收劑。)

在本實驗中我們將使用一安定而易於定量的弱酸。以一已估算濃度的氫氧化鈉溶液滴定一定當量的此一弱酸，以求得氫氧化鈉溶液的準確濃度。所使用的弱酸是「鄰苯二甲酸氫鉀」($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ，potassium hydrogen phthalate，或 potassium biphthalate，簡稱 KHP，俗名為酞酸氫鉀)。「鄰苯二甲酸氫鉀」為一單質子酸，具有容易被純化及乾燥，不容易氧化，在水中的溶解度高，分子量大(以相同精確度的天平稱取一定 mol 的試樣，可較小分子量的試樣有較高的準確度。)等優點，是最常被用來做為酸鹼滴定的一級標準物(primary standard)的化合物之一。經由一級標準物標定而得的標準溶液則稱為次級標準物(secondary standard)。

器材 滴定管夾，50 mL 滴定管，250 mL 燒杯或錐形瓶，漏斗，量筒

藥品 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ， $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_{4(\text{s})}$ ($M = 204.22 \text{ g/mol}$)，食醋，含檸檬酸果汁，
酚酞指示劑

實驗步驟

A. 製備及標定氫氧化鈉標準溶液

1. 取 1 M NaOH 溶液 10 mL 加蒸餾水稀釋到總體積為 100 mL (此時濃度約為 0.1M)，混合均勻備用。
2. 使用少量(大約 5 mL)約 0.1 M 的 NaOH 溶液，潤洗滴定管兩次。
3. 將約 0.1 M 的 NaOH 溶液裝入滴定管(可利用漏斗輔助)，滴定之前必須確定滴定管尖端完全充滿 NaOH ，滴定前請取下漏斗。
4. 以乾燥乾淨的 250 mL 燒杯，秤約 0.4g KHP 固體並精確紀錄下重量(數據 1)，加入約 50 mL 的蒸餾水，溶解後再加入 2~3 滴的酚酞指示劑，攪拌均勻。
5. 以滴定管內約 0.1 M 的 NaOH 溶液滴定燒杯內的溶液至溶液呈現淡淡的粉紅色，且持續 15 秒不褪色，此即為滴定終點。記錄所使用的 NaOH 溶液的體積。(數據 3)
6. 重複步驟 4~6 一次。(數據 2，數據 4)

B. 食醋中醋酸的含量 (請勿用醋精及烏醋)

1. 取 2 mL 食醋，置於一 250 mL 的燒杯，加入約 50 mL 的蒸餾水，再加入 2~3 滴的酚酞指示劑。
2. 以配置好約 0.1M 的 NaOH 溶液滴定稀釋過的食醋溶液至滴定終點。記錄所使用的 NaOH 溶液的體積。(數據 5)

C. 果汁中檸檬酸的含量

1. 取 5 mL 果汁，置於 250 mL 燒杯，加入約 50 mL 的蒸餾水於燒杯中以稀釋溶液，再加入 2~3 滴的酚酞指示劑。
2. 以配置好約 0.1M 的 NaOH 溶液滴定稀釋過的果汁至滴定終點。記錄所使用的 NaOH 溶液的體積。(數據 6)

酸的滴定分析

實驗報告

組別: _____ 組員簽名: _____

結果 (網底之空格為實驗觀察或記錄之數據, 其餘則填入計算數據)

A. 製備及標定氫氧化鈉標準溶液

| | 第一次 | 第二次 |
|----------------------|-----|-----|
| 鄰苯二甲酸氫鉀(KHP)的重量(g) | | |
| 鄰苯二甲酸氫鉀(KHP)的 mol 數 | | |
| 滴定管初讀數(mL) | | |
| 滴定管末讀數(mL) | | |
| 加入的 NaOH 溶液的體積(mL) | | |
| NaOH 溶液的體積莫耳濃度(M) | | |
| 平均 NaOH 溶液的體積莫耳濃度(M) | | |

計算如下: 酸鹼中和時, 酸中 H^+ 的 mol = 鹼中 OH^- 的 mol

例如: 1 mol KHP (含 1 mol H^+) 與 1 mol 氫氧化鈉 (含 1 mol OH^-) 中和

公式: $M \times V = \frac{W}{M}$, KHP: $KHC_8H_4O_4(s)$ ($M = 204.22 \text{ g/mol}$)

$$M_{NaOH} \times \frac{V(\text{mL})}{1000(\frac{\text{mL}}{\text{L}})} = \frac{W_{KHP}(\text{g})}{204.22(\frac{\text{g}}{\text{mol}})}$$

計算過程:

B. 食醋中醋酸的含量

分析的試樣品牌

| | |
|---|--|
| 食醋的體積(未稀釋的)(mL) | |
| 滴定管初讀數(mL) | |
| 滴定管末讀數(mL) | |
| 加入 NaOH 溶液的體積(mL) , V_{NaOH} | |
| M_{NaOH} (由 A 所得之 NaOH 平均濃度) | |
| 食醋中醋酸的重量百分率%(w/w) (食醋的密度約 1.01 g/mL) =(每 mL 食醋中醋酸的重量/1.01)×100% | |

計算如下： 酸鹼中和時，酸中 H^+ 的 mol = 鹼中 OH^- 的 mol

例如： 1 mol 醋酸(含 1 mol H^+)與 1 mol 氫氧化鈉(含 1 mol OH^-)中和

$$\text{CH}_3\text{COOH} \%(\text{w/w}) = \frac{\text{食醋中的醋酸重}}{\text{食醋的重量}} \times 100\% = \frac{M_{\text{NaOH}} \times \frac{V(\text{mL})}{1000(\frac{\text{mL}}{\text{L}})} \times 60(\frac{\text{g}}{\text{mol}})}{\text{食醋的體積}(\text{mL}) \times 1.01 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} \times 100\%$$

計算過程：

C. 果汁中檸檬酸的含量

| | |
|--|--|
| 果汁的體積(未稀釋的)(mL) | |
| 滴定管初讀數(mL) | |
| 滴定管末讀數(mL) | |
| 加入的 NaOH 溶液的體積(mL) | |
| M_{NaOH} (由 A 所得之 NaOH 平均濃度) | |
| 果汁中檸檬酸的重量百分率%(w/w) (假設果汁的密度為 1.03 g/mL) | |

計算如下： 酸鹼中和時，酸中 H^+ 的 mol = 鹼中 OH^- 的 mol

例如： 1 mol 檸檬酸(含 3 mol H^+)與 3 mol 氫氧化鈉(含 3 mol OH^-)中和

公式： $M \times V = \frac{W}{M} \times 3$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ($M = 192\text{g/mol}$)

$$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \text{ (w/w)} = \frac{\text{果汁中的檸檬酸重}}{\text{果汁的重量}} \times 100\% = \frac{M_{\text{NaOH}} \times \frac{V(\text{mL})}{1000(\frac{\text{mL}}{\text{L}})} \times 192(\frac{\text{g}}{\text{mol}}) \div 3}{\text{果汁的體積 (mL)} \times 1.03(\frac{\text{g}}{\text{mL}})} \times 100\%$$

計算過程：

問題

1. 請上網查詢並寫出醋酸與檸檬酸的分子式與結構式。
2. 酚酞變色的 pH 值範圍是多少？
3. 為何本實驗的指示劑皆使用酚酞？
4. 寫出氫氧化鈉(NaOH)溶液與鄰苯二甲酸氫鉀(KHP)溶液中中和反應的(1)分子方程式和(2)淨離子方程式。

(1)分子方程式：

(2)淨離子方程式：
5. 由酸解離常數與水的解離常數的定義，證明原理部份 (式 6) 中的 $K_n = \frac{K_a}{K_w}$ 。

討論紀錄
