

實驗十五 pH 值、平衡及緩衝溶液

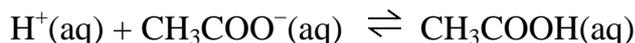
目的 學習酸鹼平衡系統中，酸鹼度之表達，以及緩衝溶液之原理及應用。

原理 溶液中，酸鹼行為之定義，仍以 1923 年的布-勞學說(Brønsted-Lowry Concept)最被廣為接受。

布氏酸(Brønsted Acid)為氫離子提供者(proton donor)：



而布氏鹼(Brønsted Base)則為氫離子接受者(proton acceptor)：



兩者互為共軛對(Conjugated Pair)。

1909 年，丹麥生物化學家澤倫深(Sørensen, S.)首倡 pH 值之定義：

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

作為酸鹼度之表達方式。物質在純水溶液中，其 pH < 7 者為酸；pH > 7 者為鹼。

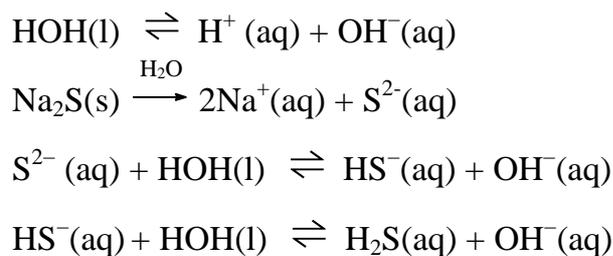
溶液中，酸鹼度之測量，早先以指示劑(Indicator)作為比對之參考標準，進而發展以 pH 試紙作為測量之用。近來，則以 pH 計，利用薄膜電位差之原理，發展出方便、準確之電子儀器，直接測量溶液之 pH 值。

A. 酸鹼溶液

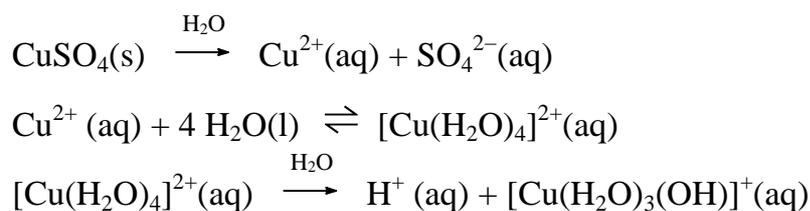
使用 pH 試紙，或者液體指示劑及 pH 計，測量酸鹼溶液之酸鹼值。pH 值表示溶液中氫離子之解離度。

B. 鹽溶液

由於不同鹽類在水中水解後，所呈現之平衡狀態互異，所呈現的酸鹼性也不一樣，藉測量各種鹽溶液的 pH 值，可知該鹽溶液的酸鹼度，例如：氯化鈉，正負離子完全解離，因此其 pH 值為 7。至於硫化鈉在水中之平衡為：

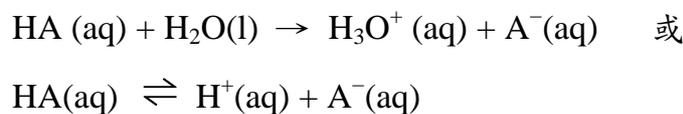


由於 $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ ，因此 pH 大於 7。相對地，硫酸銅在水中，其 pH 小於 7，因其平衡為：



C. 弱酸之解離常數

弱酸 HA 在水中之平衡式為



其平衡常數(K_a)為

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

當 K_a 越小時，酸性越弱，HA 越不易解離。

K_a 之測定法(1)：(當 $[HA]_o$ 已知)

在平衡時， $[HA]_{eq} = [HA]_o - [H^+]$ ，而 $[H^+] \cong [A^-]$ ，所以

當 $[HA]_o$ 已知時，測出溶液中之 pH 值，即可代入上式，算出 K_a 值。

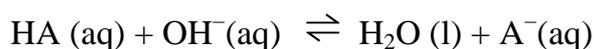
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]_o - [H^+]} \cong \frac{[H^+]^2}{[HA]_o - [H^+]}$$

K_a 之測定法(2)：(當 $[HA]_o$ 未知)

當 $[HA]_o$ 未知時，將未稱重之 HA 溶於水中，把溶液均分二等分。

(1) 其中一等分以 NaOH 滴定(以酚酞為指示劑)：

在此滴定過程中， OH^- 將 HA 之 H^+ 中和，而形成 A^-



所以，滴定用去的 OH^- 莫耳數等於生成的 A^- 莫耳數，亦即原溶液中 HA 莫耳數的一半。

(2) 另一等分保持不變(其 HA 莫耳數=原溶液中 HA 莫耳數的一半)。

(3) 混合已滴定和未滴定之兩等分溶液(即(1)和(2))，再求其 pH 值，則因為混合溶液中其 $[HA]$ 幾乎等於 $[A^-]$ ，因此

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

此時所測得之 pH 值即為該酸之 pK_a 值。

D. 緩衝溶液

緩衝溶液係一酸鹼平衡系統中，足以承受某定量之外加酸或鹼之衝擊而不劇烈影響溶液之酸鹼度。通常這樣的緩衝系統由弱酸及其共軛鹼(或弱鹼及其共軛酸)所組成，例如由醋酸和醋酸鈉所組成之醋酸鹽緩衝溶液；或由氫氧化氨和氯化氨所組成之緩衝溶液。

根據漢哈方程式(Henderson-Hasselbalch equation)，弱酸 HA 之解離式



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

在此平衡系統中，共軛酸鹼對成為對付外加酸鹼衝擊之角色。只要在緩衝能力(Buffer Capacity)之範圍內($1/10 < [\text{A}^-]/[\text{HA}] < 10/1$)，此平衡系統中之 pH 之變化程度相對變小，而達到緩衝的目的。

例：將 1.00×10^{-2} 莫耳之鹽酸加入純水中，其 pH 值由 7.0 降低為 2.0。但若加入 pH 4.75 之醋酸緩衝溶液中(共軛酸鹼之濃度各為 0.250 M)，則其

$$\text{pH} = 4.75 + \log(0.240/0.260) = 4.71$$

其 pH 值只有降低 0.04 而已。

安全事項：

1. 請戴眼鏡，以保護眼睛。
2. 酸鹼均具腐蝕性，特別注意其安全。強酸或強鹼稀釋時應特別注意產生大量熱的安全問題，決不可將水加入強酸或強鹼中。
3. 酸鹼觸及身體任何部分時，立即用水沖洗。
4. 清除濺出之酸鹼時，用水沖洗後，才使用 NaHCO_3 或 NaHSO_4 加以中和。注意，此法不適用於身體的任何部分。

器材 pH 計，pH 試紙(廣用試紙)，50 mL 燒杯，試管，錶玻璃，50 mL 量筒，250 mL 錐形瓶，玻璃棒，漏斗，滴定管，攪拌器，磁石，洗瓶，標籤紙，保鮮膜

藥品 HCl，NaOH，HOAc， NH_4OH ，酚酞指示劑，NaCl，NaOAc， Na_2CO_3 ，未知酸

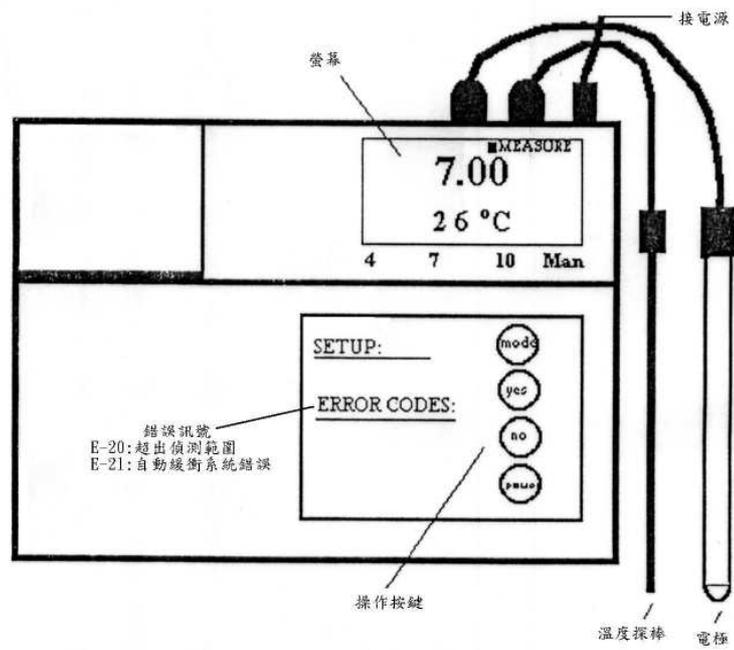


圖 15.1 Orion pH 計的上視圖

Orion pH 計的校正及操作步驟

1. 備好 pH 標準液 (pH 4.00 及 7.00)，蒸餾水(裝入乾淨的洗瓶，以便噴洗電極和溫度探棒)，預備盛裝廢液的燒杯和面紙。
2. 接好電源，電極及探棒(將電極和探棒固定在電極架上；一些較新的電極線路較粗,已附加探棒在其中)。將電極前端外套(內含填充液或 KCl 保存液,請另外放置好)取下(注意:電極的「填充液注入口」必須打開，且其填充液的高度必須高於偵測溶液至少 1cm)，用蒸餾水沖洗電極及溫度探棒，以面紙吸乾水份，再將電極及溫度探棒浸入 pH 7.00 的 pH 標準液中。
3. 按“power”鍵，待螢幕出現 pH 值及溫度，螢幕右上方則顯示 ■MEASURE。
4. 按“mode”鍵，使螢幕上方出現 ■CALIBRATE，再按“yes”鍵(此時螢幕下方出現 P1，▼指向 7)。
5. 待螢幕右方出現“ready”，按“yes”鍵(此時螢幕下方出現 P2，▼指向 4)。
6. 移出電極及溫度探棒，用蒸餾水沖洗電極及溫度探棒，以面紙吸乾水份，再將電極及溫度探棒浸入 pH4.00 的 pH 標準液中。
7. 待螢幕右方出現“ready”，按“yes”鍵(此時螢幕下方依序出現“SLP”(即 slope%)字樣及其數值，若在 92~102 % 為正常)。
8. 待螢幕右上方顯示 ■MEASURE 時，就可進行待測液 pH 值的測定(如步驟 9)。(此時螢幕下方▼同時指向 4 和 7)
9. 用蒸餾水沖洗電極及溫度探棒，以面紙吸乾水份，再將電極及溫度探棒浸入待測液中，待螢幕右方出現“ready”，即可將顯示的數據確實記錄下來。
10. 偵測待測液過程中，螢幕會因省電設定而自動消失，可再按“power”鍵，若螢幕下方▼同時指向 4 和 7，則可繼續偵測，無須再校正。

※使用完畢以後，power off，電源插頭拔下，主機保持乾燥，整組器材留原位(包括操作說明)，電極須套上外套(內含填充液，可找助教添加)。

- 注意:
1. 每一次校正或測量前，電極及溫度探棒必須充分洗淨吸乾水份。
 2. 測量時，電極及溫度探棒必須深入待測液 1cm 以上，且待螢幕出現“ready”，始可讀取數值。
 3. 電極棒須保持站立，勿倒立，勿平躺。
 4. 電極前端之玻璃薄膜非常脆弱，請小心使用，勿撞擊此處，破裂後即無法使用。
 5. 主機請勿浸入水或溶液中，以免損壞。電極插座或接頭須保持乾燥、清潔，以維持精確度。
 6. 實驗課中，電極可浸於蒸餾水中保持濕潤，課後亦須浸於填充液或 3M KCl 溶液中(將電極前端外套套回，填充液或 KCl 保存液不足則須加添)。
 7. 有任何問題請隨時通知助教。

實驗步驟

A. 酸鹼溶液

1. 取 1.0 M HCl, 0.1 M HCl 及 0.01 M HCl 各 20 mL
2. 將小塊 pH 試紙放置於錶玻璃上, 以玻璃棒沾酸液於 pH 試紙上, 將顏色與 pH 試紙的標準色標比對後, 記錄其 pH 值範圍。
3. 使用 pH 計, 測試酸液之 pH 值, 記錄並與上項記錄比較。
4. 分別配置 1.0 M、0.1 M 和 0.01 M 之 NaOH、HOAc 及 NH₄OH 溶液, 重複上述步驟。(請保留 0.1 M HCl, 1.0 M NaOH 及 0.1 M NaOH 溶液, 以便 C.3, D.3, D.7 步驟使用)

B. 鹽溶液

用 pH 計及 pH 試紙測試下列溶液之 pH 值：

0.1 M NaCl、0.1 M NaC₂H₃O₂ 及 0.1 M Na₂CO₃ 各 20 mL

記錄並解釋其結果。

C. 弱酸之解離常數(K_a)

1. 取未知弱酸試樣 5 mL, 加入 100 mL 蒸餾水, 混合均勻。
2. 準確地將上述溶液體積均分為兩部分(甲, 乙)。
3. 用酚酞作為指示劑, 以 0.2 M NaOH(由步驟 A 的 1.0 M NaOH, 取 10 mL 稀釋至 50 mL, 混合均勻使用)滴定甲溶液。加 NaOH 時, 慢慢加入, 攪拌均勻, 不要造成過量滴定, 快接近終點時, 一滴一滴慢慢加入, 直到溶液呈現不再消退(至少持續 15 秒)的淺粉紅色時為止。
4. 將甲(滴定後), 乙(未滴定)二溶液混合, 用 pH 計及 pH 試紙分別測出混合液之 pH 值, 求出此未知弱酸的 K_a 及 pK_a 值, 並與 pK_a 理論值作比較。

D. 緩衝溶液

1. 取未知弱酸試樣 5 mL, 加入 100 mL 蒸餾水, 混合均勻。
2. 將溶液體積正確地均分為兩部分(丙, 丁)。
3. 以酚酞為指示劑, 用 0.2 M NaOH 如步驟 C.3 滴定丙溶液。(如此將酸(HA)全變為陰離子形式(A⁻): HA(aq) + NaOH(aq) → NaA(aq) + H₂O(l))記錄

所使用的 NaOH 體積(V mL)。

4. 在丁溶液之錐形瓶中，加入和上述滴定所得之 NaOH 體積相等的蒸餾水 (V mL)。(如此，可使其與步驟 3 所得的鈉鹽溶液濃度相同)
5. 混合步驟 D.3 及 D.4 所得的兩組溶液。
6. 用 pH 計測出混合液之 pH 值，並與 C 所得的結果比較。
7. 按照下列之條件，觀察緩衝溶液之作用：
 - (a) 準備 2 個各裝 25 mL 緩衝液(由步驟 D.6 得到)及 2 個各裝 25 mL 蒸餾水(事先測量其 pH 值)之 50 mL 燒杯。
 - (b) 分別加 5 滴 0.1 M HCl 到緩衝液及蒸餾水之燒杯中，分別記錄 pH 值並比較結果。
 - (c) 分別加 5 滴 0.1 M NaOH 到另一組緩衝液及蒸餾水之燒杯中，分別記錄 pH 值並比較結果。

*實驗完畢，滴定管的水栓開關請拆下洗淨，經助教檢查後依序(薄墊片→橡皮圈→旋鈕)裝回，放回滴定管架。

實驗十五 pH 值、平衡及緩衝溶液

實驗前問題

學系 _____ 學號 _____ 姓名 _____ 組別 _____ 日期 _____

1. 當溶液之 pH 值為 6.9 時， $[H^+] = \underline{\hspace{2cm}}$ ； $[OH^-] = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
2. 已知 $10^{-4}M$ 溶液之弱酸 HA，其 pH 值為 5.0，求其 $K_a = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
3. (a) 一緩衝液由 0.400 莫耳之 C_6H_5COOH 及其 0.400 莫耳之鈉鹽， C_6H_5COONa ，加水配成 1.0 L 之溶液。已知其 K_a 為 6.46×10^{-5} ，求其 pH 是多少？

(b) 在上項溶液中加入 $2.00 \times 10^{-2} mol$ 的硝酸，其 pH 值改變多少？

(c) 同樣的 $2.00 \times 10^{-2} mol$ 之硝酸加入 1 公升之純水(25°C)時，其 pH 值改變多少？

實驗十五 pH 值、平衡及緩衝溶液

實驗報告

學系 _____ 學號 _____ 姓名 _____ 組別 _____ 日期 _____

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. 酸鹼溶液：

酸鹼溶液	測試方法	pH 值範圍或 pH 值		
		1.0M	0.1M	0.01M
HCl	pH 試紙			
	pH 計			
NaOH	pH 試紙			
	pH 計			
HOAc	pH 試紙			
	pH 計			
NH ₄ OH	pH 試紙			
	pH 計			

分別計算醋酸在三種濃度下的解離度，並依 K_a 之測定法(1)，計算出 K_a 值：

HOAc ($=[HA]_o$)	1.0M	0.1M	0.01M
pH 值 (pH 計)			
$[H^+]$ ($=10^{-pH}$)			
解離度($\%)(=[H^+]/[HA]_o \times 100\%)$			
K_a ($=[H^+]^2/([HA]_o - [H^+])$)			
pK_a ($= -\log K_a$)			

計算：

從以上所得之計算結果，對於醋酸的解離度或 K_a ，你觀察出何種趨勢？請解釋之。

B. 鹽溶液

	0.1 M NaCl	0.1 M NaOAc	0.1 M Na ₂ CO ₃
pH 值(pH 計)			
pH 範圍(pH 試紙)			

由以上之偵測結果，請問你得到什麼結論？

C. 未知弱酸之解離常數(K_a) (依 K_a 之測定法(2)，計算 K_a 值)

未知酸編號		
測量方法	pH 計	pH 範圍(pH 試紙)
混合液之 pH 值		
混合液之 $[H^+]$ ($=10^{-pH}$)		不用算
K_a ($=[H^+]$)		
pK_a ($=-\log K_a$)		

計算：

D. 緩衝溶液

未知酸編號	
NaOH 滴定初讀數	mL
NaOH 滴定初讀數	mL
NaOH 滴定末讀數	mL
NaOH 用去的體積	mL

※解釋為何此時的被滴定液，已經成為未知酸的鈉鹽溶液？

混合液(緩衝溶液)的 pH 值	
$K_a (= [H^+])$	

計算：

效果比較	pH 值(緩衝液)	pH 值(蒸餾水)
起始液		
加入 5 滴 0.1 M HCl 後		
加入 5 滴 0.1 M NaOH 後		

由以上之偵測結果，請問你得到什麼結論？

討論

