

實驗一 強酸與弱酸混合液的定量

一、目的

了解酸鹼反應達滴定終點時，指示劑的運用原理。利用具有兩段變色範圍的指示劑，求出混合液中強酸與弱酸的重量百分比。

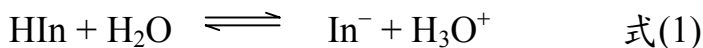


圖 1-1 滴定裝置與器材

二、原理

酸與鹼反應的中和理論點稱為當量點(equivalence point)，而反應進行時，眼睛所被示意滴定已完成，需停止滴定則稱為滴定終點(titration end point)。在待滴定分析液中(analyte)加入指示劑(indicator)，由溶液的顏色變化，判定已達滴定終點。酸鹼反應之指示劑為有機弱酸或有機弱鹼，以 HIn 表示未解離之酸性形式，解離後的共軛鹼以 In^- 表示； HIn 與 In^- 具有明顯不同的顏色。

- 酸性形式指示劑(acid-type indicator)，在水中的平衡方程式如式(1)



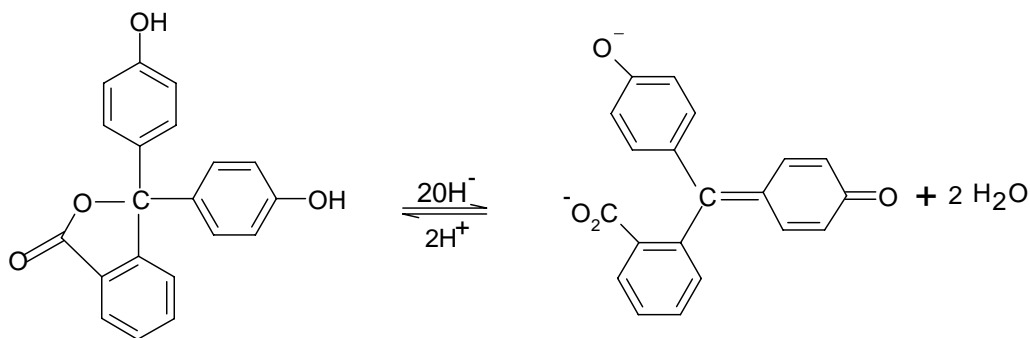
acid color base color

- 鹼性形式指示劑(base-type indicator)，在水中的平衡方程式如式(2)



base color acid color

以酚酞(phenolphthalein)為例：



$\text{pH} < 8.0$ ，酸性形式，無色

$\text{pH} > 9.6$ ，鹼性形式，粉紅色

當 $[\text{HIn}] \geq 10 [\text{In}^-]$ ，即酸式指示劑的濃度比共軛鹼濃度大 10 倍或 10 倍以上，則在溶液中看到的是酸式指示劑所顯現的顏色；而共軛鹼指示劑因濃度較酸式低了 10 倍左右，所以在溶液中色度較弱，不易被肉眼所觀察到。此 10 倍的比例為大致上兩種顏色混在一起，可以明顯看到一種顏色的濃度比例值。隨著顏色的不同，眼睛判斷的難易，此 10 倍的比例也可能會有所不同。

以 acid-type indicator 為例：

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

$$K_a \leq \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{10} \Rightarrow \text{acid color}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10 K_a \quad (\text{兩邊同時取 log 取負號})$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] \leq -\log K_a - 1$$

$$\therefore \text{pH} \leq \text{p}K_a - 1 \Rightarrow \text{acid color}$$

溶液的 pH 值比指示劑的 $\text{p}K_a - 1$ 來得小(或等於)時，此指示劑在溶液中顯現出來的顏色是它的酸式顏色。

同理當鹼式指示劑(In^-)比酸式(HIn)濃度大 10 倍或 10 倍以上，則指示劑在溶液中時，肉眼所看到的是鹼式指示劑的顏色(base color)。

$$K_a \geq \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{1} \cdot 10 \Rightarrow \text{base color}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \leq \frac{1}{10} K_a$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] \geq -\log K_a - \log\left(\frac{1}{10}\right)$$

$$\therefore \text{pH} \geq \text{p}K_a + 1 \Rightarrow \text{base color}$$

由以上歸納，溴甲酚綠(Bromocresol green)指示劑其 $\text{p}K_a$ 值為 4.66，則溶液的 pH 值小於 $\text{p}K_a - 1$ 時，即溶液的 pH 值約為 3.66 以下，則溶液所顯示的顏色為溴甲酚綠酸性形式的黃色。當進行酸鹼中和，加入滴定劑(titrant)，溶液的 pH 值提高到大於 $\text{p}K_a + 1$ ，即溶液的 pH 值約為 5.66 時，則溶液所顯示的顏色為溴甲酚綠鹼性形式的藍色。

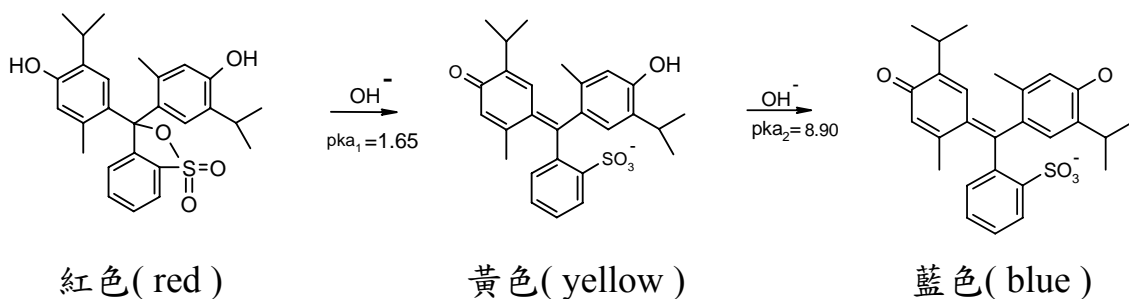
在此滴定過程中，當溶液的 pH 值介於 $\text{p}K_a - 1$ 和 $\text{p}K_a + 1$ ，即 $3.66 < \text{pH} < 5.66$ ，此範圍稱為變色範圍(transition range)，溶液會呈現指示劑酸性形式和鹼性形式的綜合顏色，此時，尚未達滴定終點。

酸/鹼指示劑

Name	Transition range, pH	pK _a	Color change
Thymol blue	1.2~2.8	1.65	R~Y
	8.0~9.6	8.90	Y~B
Methyl orange	3.1~4.4	3.46	R~O
Bromocresol green	3.8~5.4	4.66	Y~B
Methyl red	4.2~6.3	5.00	R~Y
Bromocresol purple	5.2~6.8	6.12	Y~P
Bromothymol blue	6.2~7.6	7.10	Y~B
Phenol red	6.8~8.4	7.81	Y~R
Phenolphthalein	8.3~10.0		C~R

本實驗分析已知成份的強酸、弱酸混合液，藉由不同變色範圍的指示劑顏色變化來分別顯示強酸和弱酸的滴定終點。

Thymol blue 是具有二段變色區域的指示劑，其二段 pH 變化範圍和滴定反應之二個終點的變化區域相吻合，可用此單一指示劑來進行混合物的定量實驗。



Thymol blue 之二段變色區域是 pH 1.2(紅色) \longleftrightarrow pH 2.8(黃色)；pH 8.0(黃色) \longleftrightarrow pH 9.6(藍色)，第二段的變色區域和酚酞相同，亦可用酚酞取代。

滴定劑(titrant) $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ，因固體氫氧化鈉易潮解且分子量小的特性，其並非一級標準物(primary standard)，因此需以標定(standardization)方式決定 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 的濃度。秤一級標準物鄰苯二甲酸氫鉀(KHP)溶於適量去離子水，加入酚酞指示劑，以氫氧化鈉滴定之，當 KHP 溶液由無色變成粉紅色時，表示達滴定終點，記錄 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 的滴定體積，利用下式算出標定過之 $M_{\text{NaOH}(\text{aq})}$ ，

$$\frac{W_{\text{KHP}}}{M.W._{\text{KHP}}} = M_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

由鹽酸和醋酸所配成的混合溶液，以 Thymol blue 當指示劑，用 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 來滴定，當溶液由紅色變黃色，表示鹽酸到達滴定終點，記錄所使用 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 的體積為 $V_{\text{T.B}(\text{R} \sim \text{Y})}$ ，此時 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 完全中和反應；繼續滴定，當溶液由黃色變藍色，則表示醋酸到達滴定終點，記錄所使用 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 的體積為 $V_{\text{T.B}(\text{Y} \sim \text{B})}$ 。由兩個滴定終點所滴定的 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 體積可分別算出混合酸中鹽酸與醋酸的重量百分比。

$$\text{HCl}(w/w)\% = \frac{V_{\text{T.B}(\text{R} \sim \text{Y})} \times M_{\text{NaOH}} \times 36.45}{V_{\text{T.B}(\text{R} \sim \text{Y})} \times M_{\text{NaOH}} \times 36.45 + V_{\text{T.B}(\text{Y} \sim \text{B})} \times M_{\text{NaOH}} \times 60.05} \times 100\%$$

$$\text{CH}_3\text{COOH} (w/w)\% = \frac{V_{\text{T.B}(\text{Y} \sim \text{B})} \times M_{\text{NaOH}} \times 60.05}{V_{\text{T.B}(\text{R} \sim \text{Y})} \times M_{\text{NaOH}} \times 36.45 + V_{\text{T.B}(\text{Y} \sim \text{B})} \times M_{\text{NaOH}} \times 60.05} \times 100\%$$

三、藥品

A、自行配製取用

1. 0.1 M 氫氧化鈉(Sodium hydroxide, $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$), 100 mL : 粗秤 0.4 g NaOH 溶解配製 100 mL。
2. 鄰苯二甲酸氫鉀(Potassium hydrogen phthalate, KHP, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$) : 精秤 $0.2 \text{ g} \times 2$ 。(助教事先於 110°C 烘箱中烘乾 2 小時)
3. 酚酞指示劑(Phenolphthalein indicator ($\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$) $_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}$) : 取 0.1 g 酚酞溶於 10 mL 酒精中。(盛裝於指示劑瓶中，使用完畢請收放在自己的實驗桌抽屜)

B、助教配製

1. 瑞香草酚藍指示劑(Thymol blue indicator, $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{S}$) : 取 0.4 g Thymol blue 溶於 20 % 乙醇 100 mL。

四、器材

1. 滴定管
2. 體積量瓶 : 100 mL
3. 塑膠燒杯 : 100 mL
4. 體積型吸量管 : 25 mL
5. 指示劑瓶
6. 錐形瓶 : 125 mL

五、步驟

A、配製 0.1 M NaOH_(aq) 100 mL

1. 取 400 mL 去離子水加熱至沸騰 2~3 分鐘後，冷卻至室溫。
2. 以 100 mL 塑膠燒杯盛裝 NaOH_(s)，粗秤 0.4 g NaOH，溶於去除 CO_{2(g)} 之去離子水，溶解後將溶液移入 100 mL 體積量瓶，以煮沸過的去離子水稀釋至標線且混合均勻。

B、配製酚酞指示劑

1. 用秤量紙秤約 0.1 g 的酚酞，倒入指示劑瓶中。
2. 加入 10 mL 酒精，旋上蓋子，加以搖晃離心管，使其儘量溶解(稍呈混濁，留有少許未溶固體的過飽和溶液)。

C、標定 0.1 M NaOH_(aq)

1. 精稱 0.2 g KHP 放入 125 mL 錐形瓶中加入 50 mL 煮沸過的去離子水、2 滴酚酞。
2. 以 NaOH_(aq) 滴定，溶液由無色轉變為粉紅色，到達滴定終點。
3. 計算 M_{NaOH} ，重複此標定過程，分別得 $M_{1, \text{NaOH}}$ 、 $M_{2, \text{NaOH}}$ ，計算 $M_{\text{ave., NaOH}}$ 。

D、強酸、弱酸混合液的定量

1. 以體積型吸量管吸取 25 mL 混合酸溶液，加入 5 滴 Thymol blue 指示劑，此時溶液呈淡紅色。
2. 用標定過之 NaOH_(aq) 滴定至溶液變為淡黃色，記錄 NaOH_(aq) 所滴定體積為 $V_{\text{T.B(R-Y)}}$ 。
3. 繼續滴定，直到溶液由淡黃色轉變為淺藍色，記錄此階 NaOH_(aq) 所滴定體積為 $V_{\text{T.B(Y-B)}}$ 。
4. 重複步驟 1~3。
5. 計算 HCl_(aq) 和 CH₃COOH_(aq) 的重量百分比。

六、實驗數據處理

A、配製 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ W_{NaOH} : _____ gB、標定 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$

實驗次數	1	2
W_{KHP}	_____ g	_____ g
$V_{\text{NaOH}(\text{aq})}$	_____ mL	_____ mL
$M_{\text{NaOH}(\text{aq})}$ $\left(\frac{W_{\text{KHP}} / M.W._{\text{KHP}}}{V_{\text{NaOH}}} \right)$	(算式) _____ = _____ M	(算式) _____ = _____ M
$M_{\text{NaOH}(\text{aq})}$ 平均	_____ M	

C、強酸、弱酸混合液之定量

Unknown no. : _____	1	2
$V_{\text{混合液}}$	25 mL	25 mL
$V_{\text{T.B(R~Y)}}$	_____ mL	_____ mL
$V_{\text{T.B(Y~B)}}$	_____ mL	_____ mL

HCl % (W/W)	(1) (算式)
	= _____ %
	(2) (算式)
	= _____ %
HCl % (W/W) 平均值	_____ %
CH ₃ COOH % (W/W)	(1) (算式)
	= _____ %
	(2) (算式)
	= _____ %
CH ₃ COOH % (W/W) 平均值	_____ %

D、技術試評分：_____ (由助教評定)

	HCl %	CH ₃ COOH %
理論值		
實驗值		
相對誤差		

七、實驗問題：

1. 配製好的 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 濃度為何需標定(standardization)？
2. 寫出一級標準物(primary standard)的六要件。
3. 本實驗如欲選用另外兩種指示劑分別進行前、後兩階段的滴定，討論你所選用之指示劑及其變色範圍、呈色說明。

4. 強酸與弱酸的混合液，第一階段滴定时，為何 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 只與 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 作用，而未與 $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ 作用。

5. (a)何謂正偏差(positive deviation)?

(b)何謂負偏差(negative deviation)?

(c)敘述本實驗可能產生正偏差的兩個因素。

八、實驗廢(固)液處理：

九、實驗心得與討論：

誤差討論：

心得：