

磷的含氧酸及其鈉鹽的研究

高中教師組化學第一名

臺北市中山女子高級中學

作者：許丹瓊、蔡崇坤

一、實驗動機：

磷酸、亞磷酸、次磷酸的特殊結構以及它們 PK_a 的不規則性在教學演練上有其重要的一方面。然而教材對於它們並沒有足夠熱力、動力，甚或物性上的數據。本實驗針對教學上的需要，利用一般實驗室就具有的設備，從事各酸鹼的定量滴定，並利用其塩類水溶液的緩衝效果從事滴定和溶液 PH 值性質的介紹，以期對同學的學習有更進一步的助益。

二、實驗目的：

- (一)利用導電性、中和熱、PH 值測定比較磷含氧酸的酸性大小，以及它鈉塩的酸鹼比較。
- (二)利用磷含氧酸與鹼作用之 PH 值曲綫以尋求它們爲若干質子酸或若干酸塩基。
- (三)利用磷含氧酸各式塩類與 HCl 或 NaOH 滴定後 PH 改變情形，以了解緩衝溶液的特性。
- (四)介紹一種簡便而可以較準確地測得溶液 PH 值的方法。

三、儀器和藥品

電源、安培計、保溫杯、溫度計、攪拌器

燒杯 (250 ml 、 400 ml 、 600 ml 、 1000 ml) 各 5 個

量瓶 (100 ml 、 250 ml 、 500 ml 、 1000 ml) 各 1 個

棒電極、PH-meter、試管架、小試管 20 支

磷酸 (H_3PO_4)、亞磷酸 (H_3PO_3)、次磷酸 (H_3PO_2)

磷酸二氫鈉 (NaH_2PO_4)、磷酸氫二鈉 (Na_2HPO_4)
 亞磷酸氫二鈉 (Na_2HPO_3)、次磷酸二氫鈉 (NaH_2PO_2)
 磷酸鈉 (Na_3PO_4)、 NaOH 、 HCl 、cresal red ($\text{PH}7.2\sim 8.8$)

四、實驗手續：

(一)測導電度大小

1. 配下列濃度的 H_3PO_4 溶液各 250 ml
 0.1M 、 0.05M 、 0.01M 、 0.005M 、 0.001M
2. 依 1. 之方法配下列各種溶液
 H_3PO_3 、 H_3PO_2 、 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 Na_2HPO_3
 NaH_2PO_2 、 Na_3PO_4
3. 不同濃度之同種溶液分別取 200 ml 放入 250 ml 燒杯中，將碳棒電極（固定在木條上）插入。
4. 將電源、安培計、電極分別以導綫接好，如圖（照片）測各溶液導電度大小。
5. 為避免電極污染，先測稀溶液，將電極用蒸餾水洗過，衛生紙擦乾再測較濃溶液。

(二)測中和熱大小：

1. 用量筒依下表量取 $0.5\text{M}\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $0.5\text{M}\text{NaOH}$ 之體積

$0.5\text{M}\text{H}_3\text{PO}_4$ 體積 (ml)	200	150	100	50	0
$0.5\text{M}\text{NaOH}$ 體積 (ml)	0	50	100	150	200

然後分別放入二個 250 ml 燒杯中。

2. 用溫度計測 $0.5\text{M}\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $0.5\text{M}\text{NaOH}$ 之初溫，加以記錄。
3. 將保溫杯蓋子鑽兩個小孔，一小孔插入溫度計，一小孔插入攪拌器。
4. 將所取 H_3PO_4 、 NaOH 迅速倒入保溫杯中，不斷攪拌，觀察溫度之上升。
5. 溫度上升到不再改變時，記錄反應之末溫。
6. 依上面之方法分別測下列酸鹼之中和熱。

- (1) $0.5M H_3PO_3 + 0.5M NaOH$
- (2) $0.5M H_3PO_2 + 0.5M NaOH$
- (3) $0.5M NaH_2PO_4 + 0.5M NaOH$
- (4) $0.5M NaH_2PO_4 + 0.5M HCl$
- (5) $0.5M Na_3PO_4 + 0.5M HCl$

(三) 測酸鹼作用 PH 值之變化

1. (1) 取二支滴定管，一隻放入 $0.5M H_3PO_4$ 50ml，另一隻放入 $0.2M NaOH$ 50ml。
- (2) 由滴定管每次將 5ml $0.5M H_3PO_4$ 放入 50ml 量筒中。
- (3) 再由滴定管將不同體積 $0.2M NaOH$ (見下表) 放入上面量筒中，每次用蒸餾水將量筒體積加至 50ml。

$0.5M H_3PO_4$ (ml)	5	5	5	5	5	5	5	5
$0.2M NaOH$ (ml)	0	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0	17.5

$0.5M H_3PO_4$ (ml)	5	5	5	5	5	5	5	5
$0.2M NaOH$ (ml)	20.0	22.5	25.0	27.5	30.0	32.5	35.0	37.5

- (4) 將量筒中溶液倒入小燒杯中。
- (5) 用 PH-meter 測溶液 PH 值。
- (6) 每次測完 PH 值將玻璃電極以蒸餾水洗淨，再測另一溶液之 PH 值。
- (7) 以 $0.5M H_3PO_3$ 、 H_3PO_2 、 NaH_2PO_4 代替 $0.5M H_3PO_4$ 依上面方法操作。
- (8) 將測出之 PH 值對莫耳數比作圖：

$$\text{莫耳數比} = \frac{\text{所加入 NaOH 莫耳數}}{\text{所用酸之莫耳數}} = \frac{V \times 0.2}{5 \times 0.5}$$

2. (1) 取二隻滴定管，一隻放入 $0.5M NaH_2PO_4$ 50ml，另一隻放入 $0.2M HCl$ 50ml。
- (2) 依 1. 之方法，改變 $0.2M HCl$ 體積，測溶液 PH 值。
- (3) 以 $0.25M Na_3PO_4$ 、 Na_2HPO_3 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_2

10ml 代替 0.5M NaH_2PO_4 依上面方法操作。

(4) 測出之 PH 值對莫耳數比 (mole ratio) 作圖：

$$\text{莫耳數比} = \frac{\text{所加入 HCl 莫耳數}}{\text{所用鹼之莫耳數}} = \frac{V \times 0.2}{5 \times 0.5}$$

(或 10×0.25)

(四) 用指示劑測 PH 值：

1. 用廣用指示劑大約測定溶液的 PH 值 (誤差 PH = 1 範圍內)。
2. 選定 PKa 與 PH 值相近之指示劑。
3. 試管架上放 9 支粗細相同的試管由左至右標明 1 ~ 9，每支試管各加入 1 至 9 滴指示劑，再加入 10ml 0.1M NaOH。
4. 在 3. 項試管架前放同樣試管 9 支由左至右標明 1 ~ 9，每支試管各加入 9 至 1 滴指示劑，再各加入 10ml 0.1M HCl。
5. 取 10ml 待測溶液滴入 10 滴指示劑與 3. 4. 項試管對作顏色比較。
6. 查出指示劑之 PKa 並依 $\text{PH} = \text{PKa} + \ell \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$ 求出溶液之 PH 值。

五、實驗記錄與圖表：

(一) 導電度大小：電源 9 volt

1. H_3PO_4

濃 度 (M)	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
電 流 (amp)	0.010	0.042	0.072	0.199	0.310
	0.010	0.042	0.073	0.194	0.308
平均電流 (amp)	0.010	0.042	0.073	0.197	0.309

2. H_3PO_3

濃 度 (M)	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
電 流 (amp)	0.010	0.054	0.101	0.320	0.510
	0.012	0.054	0.102	0.360	0.530
平均電流 (amp)	0.011	0.054	0.102	0.340	0.520

3. H_3PO_2

濃 度 (M)	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
電 流 (amp)	0.013	0.052	0.101	0.410	0.60
	0.014	0.054	0.103	0.400	0.60
平均電流 (amp)	0.014	0.053	0.102	0.405	0.60

4. NaPO_2

濃 度 (M)	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
電 流 (amp)	0.004	0.030	0.039	0.18	0.24
	0.004	0.030	0.039	0.18	0.23
平均電流 (amp)	0.004	0.030	0.039	0.18	0.235

5. Na_3PO_4

濃 度 (M)	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
電 流 (amp)	0.0176	0.0745	0.131	0.425	0.655
	0.0180	0.0760	0.132	0.435	0.675
平均電流 (amp)	0.0178	0.0753	0.132	0.430	0.665

6. Na_2HPO_4

濃 度 (M)	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
電 流 (amp)	0.02	0.08	0.138	0.395	0.57
	0.02	0.08	0.140	0.40	0.58
平均電流 (amp)	0.02	0.08	0.139	0.398	0.575

7. Na_2HPO_3

濃 度 (M)	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
電 流 (amp)	0.009	0.042	0.074	0.26	0.42
	0.009	0.041	0.074	0.26	0.41
平均電流 (amp)	0.009	0.042	0.074	0.26	0.415

8. NaH_2PO_2

濃 度 (M)	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
電 流 (amp)	0.003	0.017	0.032	0.11	0.20
	0.003	0.016	0.032	0.11	0.20
平均電流 (amp)	0.003	0.017	0.032	0.11	0.20

(二) 中和熱大小：

1. $0.5\text{M H}_3\text{PO}_4$ 與 0.5M NaOH 作用 ※

$0.5\text{M H}_3\text{PO}_4$ 體積 (ml)	200	150	100	50	0
0.5M NaOH 體積 (ml)	0	50	100	150	200
0.5M NaPO_4 初溫 (°C)	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6
0.5M NaOH 初溫 (°C)	21.1	21.1	21.1	21.1	21.1
初溫平均 (°C)	21.35	21.35	21.35	21.35	21.35
末溫 (°C)	—	23.05	24.9	26.2	—
溫度上升 (Δt)	—	1.70	3.55	4.85	—
中和熱 (cal)	—	380	710	970	—

2. 0.5M H₃PO₃ 與 0.5M NaOH 作用 ※

0.5M H ₃ PO ₃ 體積 (ml)	200	150	100	67	50	0
0.5M NaOH 體積 (ml)	0	50	100	133	150	200
0.5M H ₃ PO ₃ 初溫 (°C)	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3
0.5M NaOH 初溫 (°C)	21.5	21.5	21.5	21.5	21.5	21.5
初溫平均 (°C)	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4
末溫 (°C)	—	23.4	25.1	26.1	25.04	—
溫度上升 (Δt °C)	—	2.0	3.7	4.7	3.64	—
中和熱 (cal)	—	400	740	940	728	—

(註) ※表示酸鹼作用後溫度上升最高者。

3. 0.5M H₃PO₂ 與 0.5M NaOH 作用 ※

0.5M H ₃ PO ₂ 體積 (ml)	200	150	100	50	0
0.5M NaOH 體積 (ml)	0	50	100	150	200
0.5M H ₃ PO ₂ 初溫 (°C)	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3
0.5M NaOH 初溫 (°C)	21.5	21.5	21.5	21.5	21.5
初溫平均 (°C)	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4
末溫 (°C)	—	23.4	25.2	23.4	—
溫度上升 (Δt °C)	—	2.0	3.8	2.0	—
中和熱 (cal)	—	400	760	400	—

4. 0.5M NaH₂PO₄ 與 0.5M NaOH 作用 ※

0.5M NaH ₂ PO ₄ 體積 (ml)	200	150	100	50	0
0.5M NaOH 體積 (ml)	0	50	100	150	200
0.5M NaH ₂ PO ₄ 初溫 (°C)	23.4	23.4	23.4	23.4	23.4
0.5M NaOH 初溫 (°C)	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9
初溫平均 (°C)	23.15	23.15	23.15	23.15	23.15
末溫 (°C)	—	24.8	26.0	25.0	—
溫度上升 (Δt °C)	—	1.65	2.85	1.85	—
中和熱 (cal)	—	330	570	370	—

5. 0.5M NaH₂PO₄ 與 0.5M HCℓ 作用

0.5M NaH ₂ PO ₄ 體積 (ml)	200	150	100	50	0
0.5M HCℓ 體積 (ml)	0	50	100	150	200
0.5M NaH ₂ PO ₄ 初溫 (°C)	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8
0.5M HCℓ 初溫 (°C)	22.6	22.6	22.6	22.6	22.6
初溫平均 (°C)	22.7	22.7	22.7	22.7	22.7
末溫 (°C)	—	22.7	22.7	22.7	—
溫度上升 (Δt °C)	—	0	0	0	—
中和熱 (cal)	—	0	0	0	—

※此實驗測不出溫度上升。

6. 0.5M Na₃PO₄ 與 0.5M HCl 作用

※

0.5M Na ₃ PO ₄ 體積 (ml)	200	150	100	50	0
0.5M HCl 體積 (ml)	0	50	100	150	200
0.5M Na ₃ PO ₄ 初溫 (°C)	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4
0.5M HCl 初溫 (°C)	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2
初溫平均 (°C)	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3
末溫 (°C)	—	22.85	23.4	23.8	—
溫度上升 (Δt °C)	—	0.55	1.1	1.5	—
中和熱 (cal)	—	170	220	300	—

(三) 測酸鹼作用 PH 值之變化：

1. (1) 溫度 20°C，測下列各酸之 PH 值

酸	PH
0.5M H ₃ PO ₄	1.58
0.5M H ₃ PO ₃	1.38
0.5M H ₃ PO ₂	1.29
0.5M NaH ₂ PO ₄	4.14

(2) 0.5M H₃PO₄ 5ml 與 0.2M NaOH 不同體積之作用：

0.5M H ₃ PO ₄ (ml)	5	5	5	5	5	5	5	5
0.2M NaOH (ml)	0	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0	17.5
PH (20 °C)	2.20	2.28	2.46	2.53	2.94	5.79	6.40	6.56
莫耳數比	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4

0.5M H ₃ PO ₄ (ml)	5	5	5	5	5	5	5	5
0.2M NaOH (ml)	20.0	22.5	25.0	27.5	30.0	32.5	35.0	40.0
PH (20 °C)	7.15	7.33	7.99	10.67	11.18	11.38	11.42	11.60
莫耳數比	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.2

$$\text{※莫耳數比} = \frac{\text{所加入NaOH莫耳數}}{\text{所用 H}_3\text{PO}_4 \text{ 莫耳數}} = \frac{V \times 0.2}{5 \times 0.5}$$

(3) 0.5M H₃PO₃, 5ml 與 0.2M NaOH 不同體積之作用：

0.5M H ₃ PO ₃ (ml)	5	5	5	5	5	5	5	5
0.2M NaOH (ml)	0	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0	17.5
PH (20 °C)	2.02	2.13	2.25	2.44	2.85	5.62	6.02	6.24
莫耳數比	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4

0.5M H_3PO_3 (ml)	5	5	5	5	5	5	5	5
0.2M NaOH (ml)	20.0	22.5	25.0	27.5	30.0	32.5	35.0	37.5
PH (20 °C)	6.85	6.98	11.18	11.48	12.04	12.11	12.13	12.13
莫 耳 數 比	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0

(4) 0.5M H_3PO_2 5ml 與 0.2M NaOH 不同體積之作用：

0.5M H_3PO_2 (ml)	5	5	5	5	5	5	5	5
0.2M NaOH (ml)	0	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0	17.5
PH (20 °C)	2.01	2.06	2.10	2.14	2.29	2.52	2.66	5.89
莫 耳 數 比	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4

0.5M H_3PO_2 (ml)	5	5	5	5	5	5	5	5
0.2M NaOH (ml)	18	20	22.5	25.0	27.5	30.0	32.5	35.0
PH (20 °C)	7.91	11.68	12.21	12.40	12.56	12.60	12.60	12.60
莫 耳 數 比	1.44	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8

(5) 0.5M NaH_2PO_4 5ml 與 0.2M NaOH 不同體積之作用：

0.5M NaH_2PO_4 (ml)	5	5	5	5	5	5	5	5
0.2M NaOH (ml)	0	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0	17.5
PH (20 °C)	4.76	5.79	6.60	6.82	7.13	7.21	7.59	8.53
莫 耳 數 比	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4

0.5M NaH_2PO_4 (ml)	5	5	5	5	5	5	5	5
0.2M NaOH (ml)	20.0	22.5	25.0	27.5	30.0	32.5	35.0	37.5
PH (20 °C)	10.70	11.18	11.42	11.61	11.70	11.78	11.79	11.80
莫耳數比	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0

2 (1)溫度 20 °C，測下列各鹼之 PH 值：

鹼	PH
0.25M Na_2HPO_4	8.74
0.25M Na_2HPO_3	8.89
0.25M Na_3PO_4	12.31
0.25M NaH_2PO_2	7.36

(2) 0.5M NaH₂PO₄ 5ml 與 0.2M HCℓ 不同體積之作用：

0.5M NaH ₂ PO ₄ (ml)	5	5	5	5	5	5	5	5
0.2M HCℓ (ml)	0	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0	17.5
P H (20 °C)	4.76	3.00	2.62	2.46	2.28	2.10	1.98	1.89
莫耳數比	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4

0.5M NaH ₂ PO ₄ (ml)	5	5	5	5	5
0.2M HCℓ (ml)	20.0	22.5	25.0	27.5	30.0
P H (20 °C)	1.81	1.75	1.69	1.62	1.57
莫耳數比	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4

$$\text{※莫耳數比} = \frac{\text{加入HCℓ 莫耳數}}{\text{所用鹼之莫耳數}} = \frac{V \times 0.2}{5 \times 0.5}$$

(3) 0.25M Na₃PO₄ 10 ml 與 0.2M HCℓ 不同體積之作用：

0.25M Na ₃ PO ₄ (ml)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
0.2M HCℓ (ml)	0	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0	17.5	20.0
PH (20 °C)	11.84	11.72	11.62	11.50	11.34	11.09	10.78	10.28	7.57
莫耳數比	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6

0.25M Na ₃ PO ₄ (ml)	10	10	10	10	10	10	10	10
0.2M HCℓ (ml)	22.5	25.0	27.5	30.0	32.5	35.0	37.5	40.0
PH (20 °C)	7.10	6.88	6.60	6.24	5.38	3.16	2.73	2.38
莫耳數比	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	3.2

$$\text{※ 莫耳數比} = \frac{\text{所加入 HCℓ 莫耳數}}{\text{所用 Na}_3\text{PO}_4 \text{ 莫耳數}} = \frac{V \times 0.2}{10 \times 0.25}$$

(4) 0.25M Na₂HPO₃ 10ml 與 0.2M HCl 不同體積之作用：

0.25M Na ₂ HPO ₃ (ml)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
0.2 M HCl (ml)	0	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0	17.5	20.0
PH (20 °C)	8.83	7.09	6.69	6.38	6.12	5.70	5.28	2.70	2.29
莫 耳 數 比	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6

0.25M Na ₂ HPO ₃ (ml)	10	10	10	10	10	10	10	10
0.2 M HCl (ml)	22.5	25.0	27.5	30.0	32.5	35.0	37.5	40.0
PH (20 °C)	2.0	1.91	1.82	1.74	1.60	1.59	1.50	1.49
莫 耳 數 比	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	3.2

(5) 0.25M Na₂HPO₄ 10ml 與 0.2M HCl 不同體積之作用：

0.25M Na ₂ HPO ₄ (ml)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
0.2M HCl (ml)	0	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0	17.5	20.0
PH (20 °C)	8.84	7.74	7.36	7.13	6.96	6.79	6.70	6.61	6.38
莫耳數比	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6

0.25M Na ₂ HPO ₄ (ml)	10	10	10	10	10	10	10	10
0.2M HCl (ml)	22.5	25.0	27.5	30.0	32.5	35.0	37.5	34.0
PH (20 °C)	6.20	6.07	5.80	5.46	4.36	2.94	2.62	2.53
莫耳數比	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	3.2

(6) 0.25 M NaH₂PO₂ 10 ml 與 0.2 M HCℓ 不同體積之作用：

0.25 M NaH ₂ PO ₂ (ml)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
0.2 M HCℓ (ml)	0	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0	17.5	20.0
PH (20 °C)	6.86	2.43	2.14	1.96	1.84	1.76	1.69	1.60	1.51
莫 耳 數 比	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6

0.25 M NaH ₂ PO ₂ (ml)	10	10	10	10	10
0.2 M HCℓ (ml)	22.5	25.0	27.5	30.0	32.5
PH (20 °C)	1.39	1.25	1.20	1.16	1.10
莫 耳 數 比	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6

六、實驗結果：

(一)導電度大小：

1. 導電度： $H_3PO_2 > H_3PO_3 > H_3PO_4$

\therefore 酸性： $H_3PO_2 > H_3PO_3 > H_3PO_4$

但 $H_3PO_2 \cong H_3PO_3$

2. 導電度： $Na_3PO_4 > Na_2HPO_4 > Na_2HPO_3 > NaH_2PO_4 > NaH_2PO_2$

又 $Na_2HPO_4 > Na_2HPO_3$ 表示 HPO_3^{2-} 水解較大，鹼性較強

$NaH_2PO_4 > NaH_2PO_2$ 表示 $H_2PO_2^-$ 水解較大，鹼性較強

(二)中和熱大小：

1. 0.5M H_3PO_4 與 0.5M NaOH 體積 1 : 3 時放熱最多，故 H_3PO_4 為三質子酸。

2. 0.5M H_3PO_3 與 0.5M NaOH 體積 1 : 2 時放熱最多，故 H_3PO_3 為雙質子酸。

3. 0.5M H_3PO_2 與 0.5M NaOH 體積 1 : 1 時放熱最多，故 H_3PO_2 為單質子酸。

4. 0.5M NaH_2PO_4 與 0.5M NaOH 體積 1 : 1 時放熱最多，故 NaH_2PO_4 可再放出 1 個 H^+ 。

5. 0.5M Na_3PO_4 與 0.5M HCl 體積 1 : 3 時放熱最多，故 Na_3PO_4 為三酸鹽基。

(三)酸鹼作用 PH 值之變化：

1. H_3PO_4 : 莫耳數比 = 0.9 時得第一個當量點 PH = 4
莫耳數比 = 2.1 時得第二個當量點 PH = 9

2. H_3PO_3 : 莫耳數比 = 0.9 時得第一個當量點 PH = 4
莫耳數比 = 1.9 時得第二個當量點 PH = 9

3. H_3PO_2 : 莫耳數比 = 1.45 時得一個當量點 PH = 7.8

$$4. \text{NaH}_2\text{PO}_4 : \text{莫耳數比} \left(\frac{\text{NaOH mole}}{\text{NaH}_2\text{PO}_4 \text{ mole}} \right) = 1.45 \text{ 時得}$$

一個當量點 $\text{PH} = 9$

$$\text{NaH}_2\text{PO}_4 : \text{莫耳數比} \left(\frac{\text{HCl mole}}{\text{NaH}_2\text{PO}_4 \text{ mole}} \right) = 0.8 \text{ 時得}$$

一個當量點 $\text{PH} = 3.7$

$$5. \text{Na}_2\text{HPO}_4 : \text{莫耳數比} = 2.6 \text{ 時，得一個當量點 } \text{PH} = 4.4$$

$$6. \text{Na}_2\text{HPO}_3 : \text{莫耳數比} = 1.3 \text{ 得一個當量點 } \text{PH} = 4$$

$$7. \text{NaH}_2\text{PO}_2 : \text{莫耳數比} = 0.75 \text{ 得一個當量點 } \text{PH} = 4.4$$

$$8. \text{Na}_3\text{PO}_4 : \text{莫耳數比} = 1.5 \text{ 得第一個當量點 } \text{PH} = 8.8$$

莫耳數比 = 2.6 得第二個當量點 $\text{PH} = 4.2$

(四) 用指示劑測 PH 值

以測 Na_2HPO_4 為例

1. 由廣用指示劑測定為藍紫色，PH 約 8~9，故選擇 cresol red (PH = 7.2~8.8, PKa = 8.2) 為指示劑。

2. 依實驗手續之方法，10 ml Na_2HPO_4 滴入 10 滴 cresol red 其顏色與試管架上滴入 NaOH 之第 8 支試管對顏色相近。

$$3. \text{依 } \text{PH} = \text{PKa} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \text{ 代入得溶液 } \text{PH} = 8.8$$

$$\begin{aligned} \text{〔計算〕 } \text{PH} &= 8.2 + \log \frac{8}{2} \\ &= 8.2 + \log 4 = 8.2 + 0.6 = 8.8 \end{aligned}$$

七、實驗討論：

(一) 導電度大小：

1. H_3PO_4 、 H_3PO_3 、 H_3PO_2 之解離常數 K_1 最大， K_2 ， K_3 相對甚小，可忽略不計，故導電度大小即又代表其酸性大小。
2. 溶液導電度與所取溶液的量有關，故每次取量均需固定。
3. 為避免電極污染，測定時由稀溶液先測，用蒸餾水洗過，擦乾再測濃溶液。
4. 安培計使用時先由高電流預測至低電流，以免電流太強，將

安培計燒壞。

5. 本實驗亦可測電壓，求其 emf（用玻璃電極、甘汞電極），再由 emf 推出其 PKa，以比較其酸鹼性大小。
6. 由東華本 P. 146 之 K 值，酸度： $H_3PO_3 > H_3PO_2 > H_3PO_4$ 與導電度實驗結果略有出入，可能因為 H_3PO_3 與 H_3PO_2 K 值相近，故濃度之不同引起 H_3PO_3 、 H_3PO_2 酸度之不同。

(二) 中和熱大小：

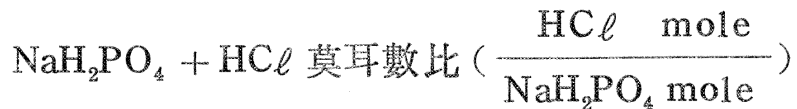
1. $0.5M$ $150\text{ ml } H_3PO_4 + 0.5M$ $50\text{ ml } NaOH$ 放熱 380 cal
⇒ 放出 1 質子。
 $0.5M$ $50\text{ ml } H_3PO_4 + 0.5M$ $150\text{ ml } NaOH$ 放熱 970 cal
⇒ 放出三質子。
∴ $3 \times 380 - 970 = 170$ (cal) 可知 H_3PO_4 之第二、第三質子之解離甚小。
2. $150\text{ ml } 0.5M H_3PO_4 + 50\text{ ml } 0.5M NaOH$ 放熱 380 cal
 $150\text{ ml } 0.5M H_3PO_3 + 50\text{ ml } 0.5M NaOH$ 放熱 400 cal
 $150\text{ ml } 0.5M H_3PO_2 + 50\text{ ml } 0.5M NaOH$ 放熱 400 cal
可知 H_3PO_3 與 H_3PO_2 酸度相近而比 H_3PO_4 酸度略大。

(三) 酸鹼作用 PH 值之變化：

1. H_3PO_4 第一當量點 $PH = 4$ ，第二當量點 $PH = 9$
∴ $H_2PO_4^-$ 仍為酸性塩基，而 HPO_4^{2-} 為鹼性塩基，故必須用更強鹼（鹼度大於 OH^- 如 NH_2^- ）之滴定，始可得到第三當量點。
2. NaH_2PO_4 與 $NaOH$ 之當量點 $PH = 9$ ，而與 HCl 之當量點 $PH = 3.7$ ，故知 $H_2PO_4^- + OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$ $PH = 9$ 與 H_3PO_4 之第二當量點一致。而與 HCl 之滴定仍為緩衝區，亦即 NaH_2PO_4 為酸性溶液。
3. Na_3PO_4 與 HCl 作用僅能得到二個當量點，因其第二當量點 $PH = 4.2$ ，故需更強的酸或改為非水溶劑始能繼續滴定。
4. 共軛酸鹼對滴定曲線之交點，表示二溶液中含相同之離子物

種。

〔例〕共軛酸鹼對： H_3PO_4 （酸）— NaH_2PO_4 （鹼）



二滴定曲綫之交點：莫耳數比約等於 0.5，PH = 2.4 表示： $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$

作用前	2 mole	1 mole	0	0
作用後	1	0	1 mole	1 mole

此時溶液中含 H_3PO_4 、 H_2PO_4^- 各 1 mole，而二者皆是酸性，故溶液 PH = 2.4。

同理：



作用前	2 mole	1 mole	0	0
	1 mole	0	1 mole	1 mole

此時溶液中亦含 H_3PO_4 、 H_2PO_4^- 各 1 mole，且 PH 亦等於 2.4。

(四)用指示劑測 PH 值

$$\text{PH} = \text{PKa} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

$\text{HIn} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{In}^-$ 當加入 NaOH 平衡右移，呈現 In^- 之顏色
當加入 HCl 平衡左移，呈現 HIn 之顏色

故 $[\text{In}^-]$ 即為鹼中指示劑之滴數

而 $[\text{HIn}]$ 即為酸中指示劑之滴數

本實驗：測 Na_2HPO_4 溶液之 PH 值

其溶液 10ml 滴入 10 滴指示劑後之顏色，與試管架上滴入 NaOH 之第 8 支試管對相近，此試管滴入 8 滴指示劑，而與其成對之 HCl 試管滴入 2 滴指示劑

$$\begin{aligned}
 \text{則 } \text{PH} &= \text{PKa} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \\
 &= 8.2 + \log \frac{8}{2} \\
 &= 8.2 + \log 4 \\
 &\cong 8.8
 \end{aligned}$$

八、實驗結論：

- (一) 酸度： $\text{H}_3\text{PO}_2 > \text{H}_3\text{PO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4$ (0.5M)，但 $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{H}_2\text{PO}_3^-$
- (二) 磷酸為三質子酸，但溶液與 NaOH 滴定時僅能得到二個當量點，而亞磷酸為雙質子酸，次磷酸為單質子酸。
- (三) 磷酸鈉為三酸塩基，但溶液與 HCl 滴定時亦只能得二個當量點。
- (四) NaH_2PO_4 水溶液可與鹼亦可與酸反應，但與 NaOH 反應所得到之 PH 值有明顯的反曲點，故 NaH_2PO_4 之水溶液有利於酸性。
- (五) 緩衝溶液加入少量的酸鹼 PH 值變化不大。
- (六) 用 $\text{PH} = \text{PKa} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$ 輔助廣用指示劑之 PH 值測定法，在定量測溶液之 PH 值有顯著的效果。

九、參考資料：

- (一) 東華本下冊化學 (車乘會等編著)。
- (二) 定量分析化學 (著作：Hamilton, S. B. Simpson, Ph. D.)。
- (三) The Thai-Unesco Research and Development Project for Chemistry Teaching and The Unesco Pilot Project for Chemistry in Asia。

1. Chemical Equilibrium。

2. Compound Formation。

- 評語：
1. 能夠從課本的體材出發，以實驗數值為證據，指出教科書可能的錯誤，研討方法正確，值得鼓勵。
 2. 實驗數值豐富，整理的很妥當，並能指出將來進一步研究的途徑。
 3. 可補助高中化學之教學。