

水溶液及非水溶液中的酸鹼分化滴定

高中教師組化學科第一名 研究

台北市立中山女子高級中學

作者：黃淑芽

一、研究動機

在吾人教學過程中，有關酸鹼滴定方面，一般高中教材均未提到多質子酸（鹼）的分化滴定，如雙質子酸，順一丁烯二酸，以強鹼在水溶液中滴定，可以明顯地分出兩個當量點；硫酸為雙質子酸，應可分出兩個當量點；磷酸應會產生三個當量點，但根據文獻知，在水溶液中磷酸僅可求得兩個當量點（因磷酸的第三個質子在水溶液中極難游離）而硫酸僅得一個當量點（因 K_{A1} 很大， $K_{A2} \approx 10^{-2}$ 亦頗大）此二種酸若改在適當的非水溶劑中進行滴定，是否能求出磷酸的第三個當量點及硫酸的第二個當量點？

又，不同強度的酸或鹼行滴定時，達當量點的PH值皆不相同，若將兩種或數種不同強度的酸或鹼液混合，是否能在不同的PH值下，分別被滴定出來？所混合的酸和鹼液，其 PK_A 或 PK_B 差值在何範圍內可被分別滴定出來，而得一明顯的酸鹼分化滴定曲線？

而且有些酸或鹼當其強度太弱時，無法在水溶液中被滴定出來，若改在適當的非水溶劑中進行滴定，是否能得較明顯的當量點？


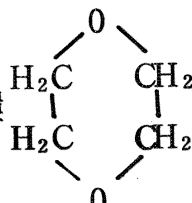
以上這些問題，促使我從事以下的探討：

二、研究目的

- 1 力求發現 PK_A 或 PK_B 差值在何範圍內的酸或鹼的混合液，可得較明顯的酸鹼分化滴定曲線。
- 2 在水溶液中無法分化出的酸或鹼的混合液，若改在適當的非水溶劑中，是否能被分化。
- 3 磷酸為三質子酸，在何種非水溶劑中，可分化出三個當量點，同理，硫酸為雙質子酸，在何種非水溶劑中，可尋出兩個明顯的當量點。

4. 測其他常見多質子酸或多質子鹼的分化滴定曲線。
5. 強度太弱的酸或鹼，在何種非水溶劑中，可被滴定出來，而得較敏銳 (sharp) 的當量點。

三、儀器藥品

- 1 儀器：PH meter，甘汞電極、玻璃電極、 P_t 電極。
- 2 藥品：PH= 6.86 及 PH= 4.01 的緩衝溶液， $HClO_4$ ， HCl ， $NaOH$ ， KHP (鄰一苯二甲酸氫鉀)，酚酞， CCl_3COOH ， $CHCl_2COOH$ ， $CH_2ClCOOH$ ， CH_3COOH ， $HCOOH$ ，乳酸 ($CH_3CHOHCOOH$)， C_6H_5OH ， $H_2C_2O_4$ ， H_3PO_4 ， NaH_2PO_4 ， Na_2HPO_4 ， H_2SO_4 ， H_2SO_3 ，順一丁烯二酸， $NaHCO_3$ ， Na_2CO_3 ，吡啶 (pyridine (CH_3)_3N (三甲胺)， $(CH_3)_2NH$ (二甲胺)， $NH_2CH_2CH_2NH_2$ (乙二胺)， NH_2NH_2 (聯胺)， NH_3 水， $C_6H_5NH_2$ (苯胺)，dioxane (1,4-二氧六環 C_6H_6， CH_3OH ，acetone，isopropyl alcohol (iso- C_3H_7OH)，methyl isobutyl ketone ($CH_3COC_4H_9$)，tetrabutyl ammonium hydroxide： $(C_4H_9)_4NOH$ 。

四、實驗方法

1 在水溶液中測 PH 值：

(1) 配製 0.1 M 的各種欲測酸或鹼的水溶液：

[$HClO_4(aq)$ ， $HCl(aq)$ ， $NaOH(aq)$ ， $CH_3COOH(aq)$ ， $CH_2ClCOOH(aq)$ ， $CHCl_2COOH(aq)$ ， $CCl_3COOH(aq)$ ， $HCOOH(aq)$ ，乳酸 (aq)， $C_6H_5OH(aq)$ ， $H_2C_2O_4(aq)$ ， $KHC_2O_4(aq)$ ， $H_3PO_4(aq)$ ， $NaH_2PO_4(aq)$ ， $Na_2HPO_4(aq)$ ， $H_2SO_4(aq)$ ， $H_2SO_3(aq)$ ，順一丁烯二酸 (aq)， $NaHCO_3(aq)$ ， $Na_2CO_3(aq)$ ，吡啶 (aq)， $(CH_3)_3N(aq)$ ， $(CH_3)_2NH(aq)$ ，

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2(\text{aq})$, $\text{NH}_3(\text{aq})$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{aq})$]

(2) 配製約 0.1 M 的標準滴定用酸液 (HCl) 及鹼液 (NaOH) 。

(3) 以 KHP 標定 0.1 M 的 $\text{NaOH}(\text{aq})$, 求出標準 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 的濃度。

(4) 以標定過後的 $\text{NaOH}(\text{aq})$, 去標定滴定用的 $\text{HCl}(\text{aq})$ 求出標準 $\text{HCl}(\text{aq})$ 的濃度。

(5) 將標準 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 及 $\text{HCl}(\text{aq})$ 分裝於 50 ml 滴定管中。

(6) 將 PH meter 接上電源, 插上甘汞及玻璃電極, 按下 PH 按鈕, 使其預熱數分鐘, 俟 PH 值穩定後, 以蒸餾水將電極洗淨, 以衛生紙小心拭乾先浸入 $\text{PH} = 6.86$ 的緩衝液中, 調 zero adj 電鈕至表上穩定指示出 $\text{PH} = 6.86$ 後, 再改浸入 $\text{PH} = 4.01$ 的緩衝液中, 調 Sensitivity adj 電鈕, 至表上穩定指示出 $\text{PH} = 4.01$ 。

(7) 吸取 10 ml or 20 ml 的欲測酸或鹼於 100 ml 燒杯中, 並加入 20 ml 蒸餾水混合均勻。

(8) 將電極取出, 以蒸餾水洗淨擦乾後, 浸入欲測酸或鹼液中, 至表上穩定示出 PH 值, 記下該 PH 值。

(9) 取出電極, 將欲測酸或鹼液移至適當的滴定管下面, 每次滴入 2.00 ml 的滴定鹼 (NaOH) 或酸液 (HCl), 攪拌均勻後, 測出其 PH 值, 如此繼續操作, 直到超越當量點, 而 PH 值之變化趨近水平為止。

2 在非水溶劑中測溶液之單位 (mV)

(1) 預先選擇被滴定的酸或鹼液, 所需的溶劑及適宜的滴定劑 (見討論) 。

(2) 以適宜的溶劑配製 0.1 M 的欲測酸或鹼液。

(3) 配製 0.1 M 的滴定酸 (HClO_4 in dioxane) 及滴定鹼 (CH_3ONa in $\text{CH}_3\text{OH} - \text{C}_5\text{H}_6$ Solution 或氫氧化丁胺 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) , 並分裝於 50 ml 滴定管中。

(4) 以 KHP 標定 HClO_4 in dioxane , 再以此標準酸液 : (HClO_4) 去標定標準鹼。

(5) 吸取 10 ml 或 20 ml 的欲測酸或鹼液於 100 ml 燒杯中, 並加

入 20 ml 的溶劑，混合均勻。

(6)將玻璃電極的插頭拔去，調整 zero adj 電鈕至 0mV，再插入裝有 P_t 電極的插頭，將甘汞電極及 P_t 電極共同浸入欲測溶液中，讀出穩定的電位，記下該 mV 值。

(7)將欲測酸或鹼液，移至滴定管下，每次加入 2.00ml 的滴定鹼或滴定酸，攪拌均勻後，測其 mV 值。以同法操作直到超越當量點而 mV 值之變化趨近水平為止。

五、實驗結果

1 水溶液中的酸鹼分化滴定

(1)強酸+弱酸

標 號	A-1	A-2	A-3	A-4, A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10
強 酸	HCl	CCl ₃ COOH	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	CCl ₃ COOH	HCl
弱 酸	CH ₂ ClCOOH	CH ₃ COOH	乳 酸	HCOOH	CH ₃ COOH	KHC ₂ O ₄	NaH ₂ PO ₄	C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₅ OH
PK _A 差	2.86 ≈ 3	4.09 ≈ 4	3.86 ≈ 4	3.77 ≈ 4	4.75 ≈ 5	4.30 ≈ 4	7.21 ≈ 7	9.19 ≈ 9	9.85 ≈ 10
分化結果	無不良	不 良	尚 可	不 良	良 好	尚 可	良 好	不 良	良 好
當量點數	1	1	2	2	2	2	2	1	2

(2)弱酸+弱酸：

標 號	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
弱 酸	CH ₃ COOH	CH ₃ COOH	乳 酸	CH ₃ COOH	CH ₃ COOH
弱 酸	乳 酸	NaH ₂ PO ₄	NaH ₂ PO ₄	C ₆ H ₅ OH	NaHPO ₄
PK _A 差	1.09 ≈ 1	2.46 ≈ 2.5	3.35 ≈ 3	5.10 ≈ 5	7.63 ≈ 8
分化結果	不 良	不 良	良 好	良 好	不 良
當量點數	1	1	2	2	1

弱酸及其鹽

(3)緩衝溶液

弱鹼及其鹽

標 號	C-1	C-2	C-3
弱酸(弱鹼)	H ₃ PO ₄	NaH ₂ PO ₄	NaHCO ₃
弱酸鹽(弱鹼鹽)	NaH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄	Na ₂ CO ₃
PK _A (PK _B) 差	5.08 ≈ 5	5.17 ≈ 5	3.96 ≈ 4
分 化 結 果	良 好	不 良	良 好
當 量 點 數	2	1	2

(4) 強鹼 + 弱鹼

標 號	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	D-8
強 鹼	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH
弱 鹼	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	吡 啶	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	(CH ₃) ₂ NH	(CH ₃) ₃ N	NH ₃	C ₆ H ₅ NH ₂
PK _B 差	7.64 ≈ 8	3.68 ≈ 4	8.82 ≈ 9	3.08 ≈ 3, 4.07 ≈ 4	3.30 ≈ 3	4.22 ≈ 4	4.75 ≈ 5	9.41 ≈ 9
分化結果	良 好	良 好	良 好	良 好	不 良	良 好	不 良	良 好
當量點數	2	3	2	3	1	2	2	2

(5) 弱鹼 + 弱鹼

標 號	E-1	E-2
弱 鹼	NH ₃	(CH ₃) ₂ NH
弱 鹼	吡 啶	吡 啶
PK _B 差	4.07 ≈ 4	5.50
分化結果	良 好	良 好
當量點數	2	2

(6) 多質子酸：

標 號	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
多質子酸	H ₂ SO ₄	H ₂ C ₂ O ₄	順-丁烯二酸	H ₂ SO ₃	H ₃ PO ₄
所含質子數	2	2	2	2	3
PK _A 差	1.89 ≈ 2	3.24 ≈ 3	4.30 ≈ 4	5.31 ≈ 5	5.08 ≈ 5, 5.11 ≈ 5
分化結果	不 良	尚 可	良 好	不 良	第一、二當量點分化良好，但未見第三當量點
當量點數	1	2	2	1	2

(7) 多質子強酸 + 弱酸：

標 號	G-1
多質子酸	H ₂ SO ₄
弱 酸	CH ₃ COOH
PK _A 差	4.75 ≈ 5 2.86 ≈ 3
分化結果	良 好
當量點數	3

(8) 多質子鹼：

標 號	H-1
多質子鹼	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂
能接受之質子數	2
PK _B 差	3.08 ≈ 3
分化結果	良 好
當量點數	2

2 非水溶劑中的酸鹼分化滴定

(1) 弱鹼 + 弱鹼：

標 號	1-1	1-2
弱 鹼	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$
弱 鹼	吡 啶	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
溶 劑	acetone	acetone
滴 定 劑	HClO_4 (in dioxane)	HClO_4 (in dioxane)
PK_B 差	5.5	6.11 \approx 6
分化結果	良 好	良 好
當量點數	2	2

(2) 強酸 + 弱酸：

標 號	J-1	J-2	J-3	J-4	J-5	J-6
強 酸	HClO_4	HCl	HCl	$\text{HClO}_4 + \text{HCl}$	$\text{HClO}_4 + \text{HCl}$	CH_3COOH
弱 酸	CH_3COOH	CH_3COOH	HCOOH	CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
溶 劑	acetone	acetone	acetone	acetone	methyl isobutyl ketone	methyl isobutyl ketone
滴 定 劑	CH_3ONa (in $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6$)	CH_3ONa	CH_3ONa	CH_3ONa	CH_3ONa	CH_3ONa
PK_A 差	4.75 \approx 5	4.75 \approx 5	3.77 \approx 4	4.75 \approx 5	4.75 \approx 5, 5.10 \approx 5	5.10 \approx 5
分化結果	良 好	良 好	良 好	第一、二當量點分不出 第二、三當量點分化良好	第一、二、三當量點分化良好 未見第四當量點	良 好
當量點數	2	2	2	2	3	2

(3) 多質子酸：

標 號	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6
多質子酸	H_2SO_4	H_2SO_4	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	H_3PO_4	H_3PO_4	H_3PO_4
所含質子數	2	2	2	3	3	3
溶 劑	冰醋酸	isopropyl alcohol	isopropyl alcohol	isopropyl alcohol	methyl isobutyl ketone	acetone
滴 定 劑	CH_3ONa	CH_3ONa	CH_3ONa	CH_3ONa	CH_3ONa	CH_3ONa
PK_A 差	1.89 \approx 2	1.89 \approx 2	3.24 \approx 3			
分化結果	良 好	良 好	良 好	第一、二當量點很清楚， 第三當量點略可見但仍不明顯	第三當量點仍未見	第一、二當量點很清楚， 第三當量點略可見仍不明顯
當量點數	2	2	2	3	2	3

六、討 論

1 在水溶液中的分化滴定

(1)兩種或多種不同強度的酸(鹼)混合,若可被分化,則其中酸度(鹼度)較強的酸(鹼)首先被滴出,較弱的酸(鹼)後被滴出。

(2)由已分化的滴定曲線圖上當量點出現的位置,知有些較強的酸(鹼)並未在第一當量點處完全被滴出,有一部份在達第二當量點的途中及在第二當量點處方被滴出。

例如: $0.1 \text{ M HCl} + 0.1 \text{ M CH}_3\text{COOH}$ 的滴定。

由圖 A-6 (圖表從略) 可見第一當量點在 $V_{0.11 \text{ N NaOH}} = 8.0 \text{ ml}$ 處
第二當量點在 $V_{0.11 \text{ N NaOH}} = 23.0 \text{ ml}$ 處

根據 $N \cdot V = N' \cdot V'$ 計算: $0.11 \times 8.0 = 0.10 \times V_{\text{HCl}} \Rightarrow V_{\text{HCl}} = 8.8 \text{ ml}$

由此求得第一當量點僅有 8.8 ml 的 HCl 被滴出,剩下 1.2 ml 的 HCl 與 10.0 ml 的 CH_3COOH 在第二當量點,一起被滴出,以致使第一與第二當量點間的距離拉長。

(3)未被分化出的強酸與弱酸的混合液,其當量點出現位置較理論預測第一當量點應出現的位置延後,顯示此時強酸及一部份的弱酸一起被滴出,而另一部份的弱酸仍未被滴出,見圖 A-1 與 A-2 (圖表從略) 故此種混合酸液的滴定計算,不適用一般酸鹼中和滴定的計算,即不適用公式: 酸之總當量數 = 鹼之總當量數。

(4)未被分化出的弱酸(弱鹼)與弱酸(弱鹼)的混合液,可在第二當量點處一起被滴定出來,

例如: CH_3COOH 與乳酸的分化,見圖 B-1 (圖表從略)。

(5) H_2SO_4 為雙質子酸,在水溶液中分化,僅得一個當量點,此當量點出現在理論第二當量點附近,顯示 H_2SO_4 之兩個質子在此處一起被滴出。

(6) H_3SO_3 亦為雙質子酸,其二質子游離之 PK_A 差值 ≈ 5 ($K_{A1} = 1.7 \times 10^{-2}$, $K_{A2} = 6.2 \times 10^{-8}$), 理論上應可分化出兩個

當量點，但事實上僅得一個當量點，且此當量點極端偏左，在 $V_{\text{NaOH}} = 1.0 \text{ ml}$ 處，顯示 H_2SO_3 之兩個質子在 NaOH 滴入之瞬間，立刻同時釋放出來，其當量點之 PH 值 $\simeq 7.6$ ，近於中性。

2. 在非水溶劑中的分化滴定

(1) 適合在非水溶劑中進行分化的酸（鹼）液及適宜的溶劑、滴定劑的選擇：

a、酸液的滴定

(a) 適合在非水溶劑中滴定的酸液：

① 在水溶液中因酸度太強而呈水平同位，無法分化的強酸，例如鹽酸與過氯酸。

② 在水溶液中因酸度太弱，而無法游離的弱酸，例如 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ， Na_2HPO_4 。

③ 在水溶液中無法完全分化的多質子酸，例如： H_2SO_4 ， $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ， H_3PO_4 。

④ 在水溶液中分化效果不佳的混合酸液。

⑤ 在水中不易溶解的有機酸。

(b) 溶劑的選擇：

① 必須能溶解被滴定的酸液，且其本身之自游離常數較小者。

② 若欲使被滴定的強酸，酸度減弱，可採用弱酸性的溶劑，如：冰醋酸，或鹼性較弱的溶劑，如：異丙醇。

③ 若欲使被滴定的弱酸，酸度增強，可採用鹼性較水略強的溶劑，如：acetone, methyl isobutyl ketone, pyridine, tert-butyl alcohol, isopropyl alcohol 等。

(c) 滴定劑的選擇：

必須使用能與溶劑、被滴定的酸液互溶之強鹼，例如： CH_3ONa in $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6$ (1 : 1 mix) solution，或氫氧化丁胺 (C_4H_9) $_4\text{NOH}$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 或 in isopropyl alcohol。

b、鹼液的滴定

(a)、適合在非水溶劑中滴定的鹼液：

①在水溶液中，因鹼度太弱（ $PK_B > 7$ 或 $K_B < 10^{-7}$ ）而無法游離的弱鹼，例如：吡定（pyridine），苯胺等。

②在水溶液中分化效果不佳的混合鹼液

③在水中不易溶解的有機鹼。

(b) 溶劑的選擇：

必須使用可溶解被滴定的鹼液，且本身之酸性不致使混合鹼的鹼度呈水平同位者，一種弱鹼在冰醋酸中，可測得較在水中更明顯的滴定曲綫，但兩種或多種混合鹼，不能在冰醋酸中測定，否則會造成鹼度的水平同位，故宜選用較弱的酸或呈弱鹼性的溶劑，如：acetone, acetonitrile (CH_3CN) 等。

(c) 滴定劑的選擇：

必須使用能與溶劑、被滴定的鹼液互溶的強鹼，例如： $HClO_4$ in dioxane (1,4-二氧六環) 或 $HClO_4$ in glacial acetic acid (冰醋酸)。

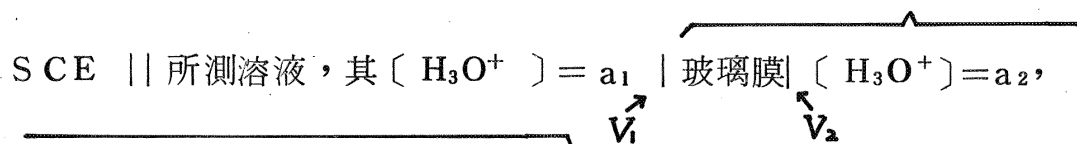
(2) 溶液之電位 E (mV) 與 PH 值之關係如下：

參考電極：

指示電極：

甘汞電極

玻璃電極



$[Cl^-] = 1.0 F$ ，飽和 $AgCl$ 溶液 | Ag 玻璃電極之玻璃膜內外之電位差 $E = V_1 - V_2$ ，其值隨膜內外之 $[H_3O^+]$ 而異，當玻璃膜內之 $[H_3O^+] = a_2$ ，維持定值時，則電位差 E ，只隨溶液中之 $[H_3O^+] = a_1$ 而異，其關係式如下：根據 Nernst equation 得：

$$E = Q + 0.0591 \log \frac{a_1}{a_2} \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{其中 } Q = E_{Ag, AgCl} - E_{SCE} + j \dots\dots\dots(2)$$

$E_{Ag, AgCl}$ 表玻璃電極之電位，

E_{SCE} 表甘汞電極之電位，

j 表不對稱電位 (asymmetry potential)

j 值隨時間而緩慢變動，但若時常用 buffer solution 來調整 P H 值，則可除去 j 值對 P H 值及 m V 值測定的影響，故 Q 值可視為一常數。當 a₂ 保持一定時，(1)式可重寫成：

$$E = L + 0.0591 \log a_1, \quad L \text{ 表另一常數}$$

$$= L - 0.0591 \text{ P H} \dots \dots \dots (3)$$

(3)當溶液中之 P H 值 ≥ 9 時，則玻璃電極內外之電位差不僅隨溶液中之 $[\text{H}_3\text{O}^+] = a_1$ 而異，且與鹼金屬離子如：Na⁺，K⁺ 等的濃度有關，此稱為“鹼偏差”(Alkaline error)，同理，當溶液之 P H 值 < 0 ，則會產生“酸偏差”(acid error)。

(4)在非水溶劑中進行酸鹼分化滴定，比在水溶液中進行有下列數優點：

a、在非水溶劑中分化之精確度，如同在水溶液中一般好，有時甚至更好。

b、有些混合酸(鹼)液，其PK_A(PK_B)差值在4左右，在水溶液中之分化效果不佳，但置於適宜的非水溶劑中進行，分化效果更佳，例如HCl與HCOOH的分化可比較圖J-3(圖表從略)與A-4，A-5。

c、有些酸(鹼)之強度太弱，在水中無法滴定，但在合適的非水溶劑中却可精確滴出。但在非水溶劑中進行電位測定却有下列限制及干擾因素：

(a)必須預先選擇被滴定的酸(鹼)液及適宜的溶劑、滴定劑。

(b)溶劑之介電常數會影響離子對的分離而影響溶液的電位差，最好選擇具高介電常數的溶劑。

常見溶劑之介電常數如下：

溶 劑	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	HCOOH	CH ₃ COOH	H ₂ SO ₄	NH ₃	NH ₂ C CH ₂ N
介電常數	78.5	32.6	24.3	58.5	6.2	784	22	14.
自游離常數	1.0×10 ⁻¹⁴	2×10 ⁻¹⁷	8×10 ⁻²⁰	6×10 ⁻⁷	3.6×10 ⁻¹⁵	1.4×10 ⁻⁴	1×10 ⁻³³	5×10 ⁻

(c) 溶液之電位差，易受溫度、外界因素等的干擾，故測得的電位常不十分穩定。

(5) H_2SO_4 為雙質子酸，將其置於較酸性的溶劑，如水醋酸中，或置於弱鹼性溶劑如異丙醇中分化，均可分出兩個當量點，較在水中為佳，但其第一當量點出現的位置較理論位置提早。

(6) H_3PO_4 為三質子酸，在水溶液中因其第三個質子之游離度極低 ($K_{A3} = 4.8 \times 10^{-13}$ ，太小) 在水溶液中極難游離，以致在水溶液中分化，僅能測出兩個當量點，為使其第三個質子亦能游離出來，故將之置於鹼性較水略強的溶劑，如丙醇、丙酮中分化，結果已略可見其第三當量點，但若使用鹼性更強的溶劑，則其第一個質子甚至一部份的第二質子，立刻被溶劑移去，以致造成其第一當量點提早出現甚至使第一當量點消失，而僅測得第二及第三當量點，例如 H_3PO_4 在 methyl isobutyl ketone 中的分化，僅測出兩個 PH 急降處，一在 $V_{\text{CH}_3\text{ONa}} = 1.0 \text{ ml}$ 處，另一在 $V_{\text{CN}_3\text{ONa}} = 18.0 \text{ ml}$ 處，故欲分化出磷酸的三個當量點，所用溶劑之鹼性不可太強，以異丙醇較適宜，但可採用比 CH_3ONa 更強的鹼，如氫氧化丁胺。

(7) 實驗操作時應注意之點：

- a、測 PH 值時，須時常以緩衝溶液調整標準 PH 值。
- b、甘汞電極上之小孔必須浸入溶液中而 P_t 電極底部之 P -片，勿觸及燒杯底部。
- c、每次改變溶液時，電極必須以蒸餾水洗乾淨，且以衛生紙拭乾，以免溶液被電極污染。

七、結 論

1 在水溶液中之分化滴定

(1) 將 K_A (K_B) 值 $\geq 10^{-10}$ 的酸 (鹼) 混合後，當其 PK_A (PK_B) 差值約在 4 ~ 10 範圍內者，可被清晰地分化出來。

(2) 若 K_A (K_B) 值 $< 10^{-10}$ 的弱酸 (弱鹼)，因其游離度極低，當其與 K_A (K_B) 值較大的酸 (鹼) 混合，即使其 PK_A (PK_B) 差值在 4 ~ 10 範圍內，仍無法分化。

例如： CH_3COOH 與 Na_2HPO_4 之混合液，其 PK_A 差值 ≈ 8 ，但只得一個當量點。見圖 B-5（圖表從略）

2 在非水溶劑中之分化滴定

(1) 在水溶液中分化良好的混合酸（鹼）液，移到適宜的非水溶劑中，仍可清晰地分化出來，試比較圖 j-2 與 A-6；I-1 與 E-2。（圖表從略）

(2) HClO_4 與 HCl 二者之酸度均極強，在水溶液中無法分化，在 acetone 中亦無法分化，而在鹼性較強的 methyl isobutyl keton 中，以 CH_3ONa 滴定，已略可分化出來，見圖 J-5（圖表從略）

(3) HCl 與 HCOOH 在水溶液中分化效果不佳，吾人曾試圖改變濃度或 mole fraction 來改進分化效果，但皆無效。後來發現二者置於 acetone 中分化，可得良好的分化曲綫，見圖 J-3（圖表從略）。

(4) H_2SO_4 為雙質子酸，在水溶液中僅可測出一個當量點，而在水醋酸及異丙醇中，以 CH_3ONa 滴定，已可分出兩個當量點，試比較圖 F-1 與 K-1，K-2。（圖表從略）

(5) 磷酸為三質子酸，其第三質子極難游離，在水溶液中僅得兩個當量點，若改在鹼性稍強的溶劑，如丙酮及異丙醇中以 CH_3ONa 滴定，約略可見三個當量點，只是第三當量點仍欠清晰，見圖 K-4 與 K-6（圖表從略），經多次改變溶劑與滴定劑的結果發現：磷酸置於異丙醇中，以鹼性較 CH_3ONa 更強的溶劑——氫氧化丁胺（ C_4H_9 ） $_4\text{NOH}$ 滴定，可得三個極清晰的當量點，見圖 K-7。（圖表從略）

八、參考文獻

1. Fritz & Schenk. Quantitative Analytical Chemistry. 3rd edition.

2. Skoog & West. Fundamentals of Analytical Chemistry, 3rd edition.

3. Willard, Merritt & Dean. Instrumental Methods of Analysis, 5th edition.

評語：

優點：在水溶液中不易滴定的弱酸、弱鹼滴定，求出各當量點並找出能夠分離滴定的界限。實驗方法正確，數據豐富，結論亦適當。

缺點及努力的方向：

數值及圖表相當的多，最好能夠列一表作比較。並請考慮如何使本研究有效使用於高中化學的數學。