

中華民國第四十七屆中小學科學展覽會  
作品說明書

---

高中組 化學科

第三名

040201

溫度滴定

學校名稱：桃園縣私立新興高級中學

作者： 高二 張宗捷 高二 賴昺丞 高二 楊宜庭 高二 邱佳昕	指導老師： 王建民
---	--------------

關鍵詞：酸鹼滴定 氧化還原滴定 沈澱滴定

## 壹、摘要

酸鹼滴定<sup>(5)</sup>由於指示劑變色判定不易，且氧化還原滴定<sup>(6)</sup>及沉澱滴定<sup>(10)</sup>並無適當指示劑，因此不易判定當量點，但三項滴定試驗皆會放熱，所以本研究利用溫度判定當量點。由恆溫試驗得知：自製恆溫裝置之溫度變化速率為每分鐘下降 $0.052^{\circ}\text{C}$ ，顯示其保溫效果良好，因此能更準確量取當量點。由酸鹼滴定之熱譜圖結果顯示，其熱譜圖之當量點準確度高達 95.49%以上；自熱-電壓試驗得知，溫度愈高導電性愈大，因此放熱不明顯之反應即可利用導電性變化判定當量點。為避免電解過程中產生氣體包圍電極而影響導電性，故將輸出電壓設定為 $0.8\text{V}$ <sup>(19)</sup>。以市售  $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$  滴定  $\text{KMnO}_{4(aq)}$  之氧化還原熱譜圖，可算出  $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$  濃度為 3.4%，誤差為 2.86%；以  $\text{HCl}_{(aq)}$  滴定  $\text{AgNO}_{3(aq)}$  之沉澱滴定熱譜圖可求得  $\text{AgNO}_{3(aq)}$  濃度為 0.525M，誤差為 5.00%。因此由溫度求得當量點是一準確可行的方式，並可應用於其它放熱反應。

## 貳、研究動機

傳統的酸鹼滴定常使用指示劑的顏色變化來判定終點，由於每個人對於顏色變化的判定不同，因此我們欲利用溫度變化判定酸鹼滴定之當量點。此外氧化還原滴定與沉澱滴定缺乏適當的指示劑，但滴定過程中亦會放熱，因此也可利用溫度變化判定其當量點。

## 參、研究目的

- 一、利用酸鹼滴定的溫度變化判定當量點
- 二、探討溫度與導電性的關係
- 三、利用導電性變化判定當量點
- 四、利用氧化還原滴定的溫度變化判定當量點
- 五、利用沉澱滴定的溫度變化判定當量點

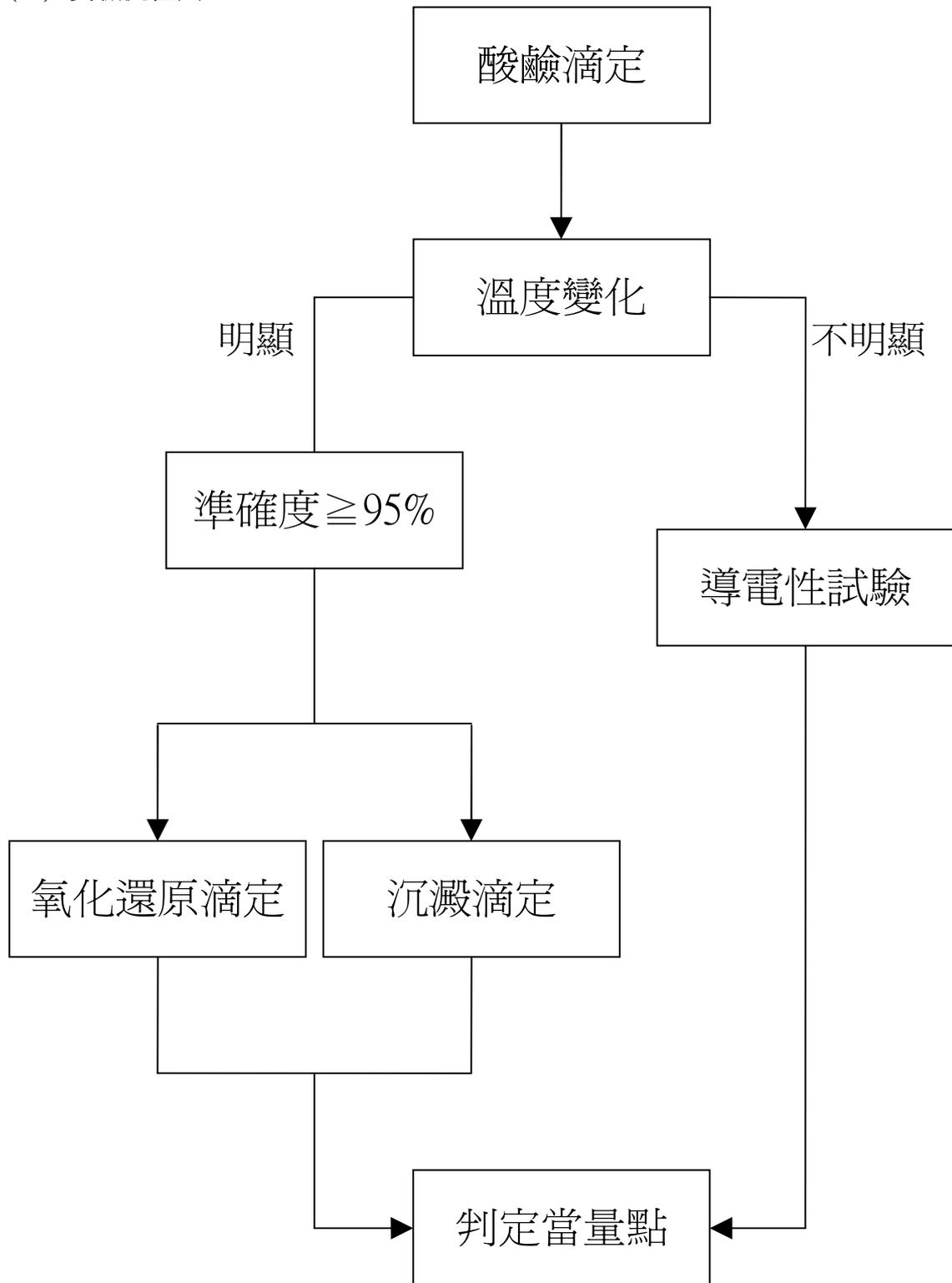
## 肆、研究設備及器材

溴瑞香草酚藍酸鹼指示劑	1 瓶
酚酞酸鹼指示劑	1 瓶
甲基橙酸鹼指示劑	1 瓶
保麗龍	60cm <sup>3</sup>
玻璃牛奶瓶	1 個
釣魚線	250cm
錫箔紙	1 卷
密封罐	1 個
250ml 錐形瓶	2 個
500ml 燒杯	8 個
25ml 滴定管(塑膠)	4 個
10ml 量筒	4 個
20ml 量筒	4 個
100ml 量筒	4 個
500ml 量筒	4 個
吸管	數支
濾紙	1 盒
玻璃棒	4 支
鑷子	2 支
烘箱	1 台
固定夾	1 座
離心機	1 台
磁石攪拌器	1 組
電子秤	1 台
pH 計(pH-207)	1 台
四百萬畫素數位相機	1 台
洗滌瓶	3 個
電源供應器(30V)	1 台
三用電錶(tes2201)	1 台
鹽酸(12M) 島久藥品株式會社	1 瓶
氫氧化鈉(99%) 島久藥品株式會社	1 瓶
醋酸(99%) KOJIMA CHEMICAL CO,LTD	1 瓶
氨水(14.5M) KOJIMA CHEMICAL CO,LTD	1 瓶
雙氧水(35%) NIHON SHIYAKU REAGENT	1 瓶
過錳酸鉀(90%) NIHON SHIYAKU REAGENT	1 瓶
硝酸銀(99.5%) NIHON SHIYAKU REAGENT	1 瓶

## 伍、研究過程或方法

二、研究原理：

(二) 實驗流程圖：



(二) 恆溫裝置<sup>(1)</sup>：

本研究所設計的恆溫裝置是參照杜而瓶的原理：瓶壁為雙層玻璃，以避免熱的傳導和對流，兩壁內層貼以鋁箔紙減少熱能輻射。

註：本研究以溫度變化判定當量點，因此保溫效果十分重要

(三) 酸鹼指示劑<sup>(2)</sup>：

指示劑是一種有機弱酸(鹼)，在其結構中的反應基可與  $H^+$  或  $OH^-$  發生反應，而使之產生顏色的變化。以  $HIn$  型指示劑為例，當  $[H^+]$  降低時， $HIn$  即逐漸反應為  $In^-$ ，而  $[H^+]$  升高時， $In^-$  即逐漸反應為  $HIn$ 。

表 5-1 指示劑

酸鹼滴定	指示劑	當量點pH值	酸性	鹼性	當量點
強鹼滴定強酸	溴瑞香草酚藍	7	黃色	藍色	淺藍色
強鹼滴定弱酸	酚酞	>7	無色	紅色	粉紅
弱鹼滴定強酸	甲基橙	<7	紅色	黃色	黃色

(四) 熱電偶溫度計<sup>(3)</sup>：

熱電偶測溫的基本原理是將不同材料的導體或半導體A、B焊接，構成一個閉合迴路(如圖5-1)。當導體A和B的兩個接點間存在溫差時，兩者便產生電動勢，因而在迴路中形成電流，這種現象稱為熱電效應。其優點為精準度高，又因熱電偶直接與被測物接觸，故熱電偶感溫速率只需幾毫秒，不受中間介質影響。

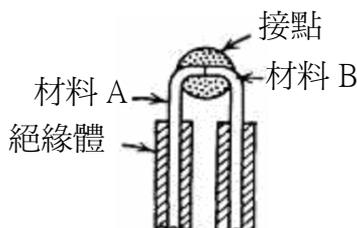


圖5-1 熱電偶構造

註：因熱電偶溫度計之靈敏度高，故以其測量溫度

(五) pH 計<sup>(4)</sup>：

pH 量測牽涉未知溶液之  $[H^+]$  電位與已知參考電位的比較，當 pH 電極浸入待測溶液中，其感應玻璃膜會產生電位。在酸鹼溶液中，其外部薄膜表面電位的改變正比於  $[H^+]$ ，再經由 pH 計將  $[H^+]$  轉換為 pH 值，最後由溫度修正，即為輸出值。

1. pH計的校正：

- 用清水清洗電極，以拭紙輕輕吸乾電極上的水份。
- 將電極、熱電偶感溫棒置入 pH = 4.00 的緩衝溶液中，等待數值穩定，將斜率調至 pH = 4.00。
- 同上述步驟，將 pH = 7.00 之斜率進行調整。
- 如不測量，則應將電極置入 KCl 溶液中。

註：本研究以 pH 計所量測出的數值作為標準，因此每次實驗前都必須校正

(六) 酸鹼滴定<sup>(5)</sup>：

當酸與鹼反應時產生鹽類和水並放熱的變化，稱為酸鹼中和。中和反應可細分成四個步驟，一、解離：酸性溶液產生  $H^+$  及其共軛鹼；鹼性溶液產生  $OH^-$  及其共軛酸。二、水合：水分子包圍離子。三、中和：水中的  $H^+$  與  $OH^-$  化合成  $H_2O$ 。四、晶格：離子呈格子狀排列。

1. 當量點<sup>(6)</sup>：

酸的當量數等於鹼的當量數。

2. 終點<sup>(6)</sup>：

指示劑變色的瞬間即為終點。

3. 差異：

終點與當量點不一定相等，若選對指示劑，終點所用去的體積非常接近當量點所計算的體積，但仍無法準確的找出當量點。

註：本研究擬利用溫度變化曲線判定當量點並取代指示劑

(七) 電解質水溶液之導電性<sup>(7)</sup>：

在阿瑞尼士的解離說中，電解質溶於水解離成陰離子及陽離子。當離子移動於溶液中即可導電，且陰離子與陽離子的總電量相等，故溶液呈電中性。

(八) 氧化還原滴定<sup>(8)</sup>：

1. 當量點：

被氧化原子氧化數總變化量等於被還原原子氧化數總變化量。

2. 終點<sup>(9)</sup>：

在氧化還原滴定中，利用本身顏色變化作為指示劑之標準溶液，稱為自身指示劑。如  $KMnO_4(aq)$  作為標準溶液，當在酸性溶液中滴定到達當量點後，就可使溶液呈現粉紅色( $Mn^{2+}$ )。

註：氧化還原滴定缺乏適當的指示劑，故以溫度變化判定當量點

(九) 沉澱滴定<sup>(10)</sup>：

表 5-2 鹽類在水中之溶解度

陰離子	陽離子	生成鹽之溶解度
$CH_3COO^-$	$Ag^+, Cr^{2+}$	溶解度小
	其它陽離子	可溶
$Cl^-, Br^-, I^-$	$Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Cu^+, Tl^+$	溶解度小
	其它陽離子	可溶
$SO_4^{2-}$	$Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}$	溶解度小
	其它陽離子	可溶
$S^{2-}$	$Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$	可溶
	其它陽離子	溶解度小
$OH^-$	$Sr^{2+}, Ba^{2+}$	可溶
	其它陽離子	溶解度小
$PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}$	全部陽離子	溶解度小

(十) 熱譜圖<sup>(11)</sup>：

溫度-體積之曲線圖稱為熱譜圖。

(十一)  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$  及  $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$  之解離<sup>(12)</sup>：

1.  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ ： $(\text{CH}_3\text{COOH}$  之  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ )  
若  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$  之初濃度  $C \geq 1000K_a$ ，則  $[\text{H}^+] = \sqrt{CK_a}$
2.  $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$ ： $(\text{NH}_4\text{OH}$  之  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ )  
若  $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$  之初濃度  $C \geq 1000K_b$ ，則  $[\text{OH}^-] = \sqrt{CK_b}$

(十二)  $\text{CH}_3\text{COONa}_{(\text{aq})}$  及  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$  之水解<sup>(13)</sup>：

1.  $\text{CH}_3\text{COONa}_{(\text{aq})}$ ： $\text{CH}_3\text{COONa}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{NaOH}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons [\text{OH}^-] = \sqrt{C \times \frac{K_w}{K_a}}$
2.  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$ ： $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})} + \text{HCl}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons [\text{H}^+] = \sqrt{C \times \frac{K_w}{K_b}}$   
[ $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$  (24°C)<sup>(14)</sup>、C：鹽類之初濃度]

## 二、研究過程或方法：

(一) 恆溫試驗：



圖5-2 恆溫裝置

1. 取鋁箔紙由內部包住玻璃罐以減少熱能輻射。
2. 將耐高溫的牛奶瓶懸掛在玻璃罐內。
3. 用鑽有兩孔(為了進行酸鹼滴定时可以滴定、測溫度及pH值)的保麗龍蓋住玻璃瓶，即可進行試驗。
4. 將溫水倒入牛奶瓶。
5. 放入磁石，並置於磁石攪拌器上。
6. 每五分鐘測量一次溫度，並記錄。

(二) 酸鹼溫度滴定：

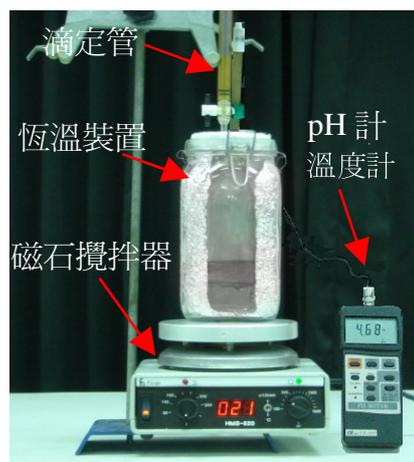


圖5-3 溫度滴定裝置圖

註：溫度計與pH計同時放入待測溶液，是因溫度會影響pH值

1. 1M NaOH<sub>(aq)</sub>(或NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub>)滴定1M HCl<sub>(aq)</sub>(或CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub>) 20ml :
  - A. 取1M NaOH<sub>(aq)</sub>置入塑膠製滴定管。
  - B. 取1M HCl<sub>(aq)</sub>20ml放入恆溫裝置，並置於磁石攪拌器上(如圖5-3)。
  - C. 將pH計與熱電偶溫度計同時放入1M HCl<sub>(aq)</sub>中。
  - D. 以1M NaOH<sub>(aq)</sub>每次1ml進行滴定，測量並記錄。
  - E. 為更準確判定當量點，故以1M NaOH<sub>(aq)</sub>每次0.5ml進行第二次滴定。
  
2. 0.1M NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub>滴定0.1M CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub>(20ml) :
  - A. 取0.1M NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub>置入塑膠製滴定管。
  - B. 取0.1M CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub>20ml放入恆溫裝置，並置於磁石攪拌器上(如圖5-3)。
  - C. 將pH計與熱電偶溫度計同時放入0.1M CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub>中。
  - D. 以0.1M NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub>每次1ml進行滴定，測量並記錄。
  - E. 為更準確判定當量點，故以0.1M NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub>每次0.5ml進行第二次滴定。

註：因鹼性溶液會腐蝕玻璃，故使用塑膠製滴定管

### (三) 導電性試驗：

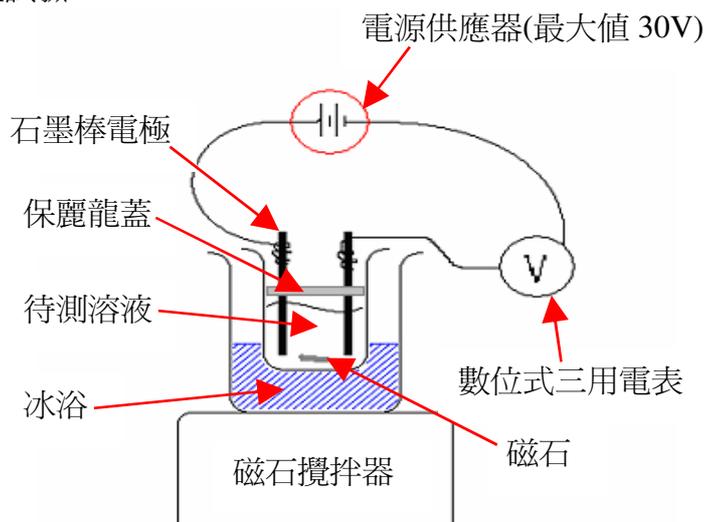


圖5-4 導電性試驗裝置圖

1. 熱-電壓試驗：
  - A. 取 1M HCl<sub>(aq)</sub>20ml 置入燒杯中。
  - B. 將電極放入燒杯中，並固定電極之深度與距離。
  - C. 輸出電壓設定為 0.8V。
  - D. 以不同體積之熱水稀釋冷水調整溫度，待溫度穩定，並分別測量導電性。
  - E. 找出溫度與導電性的關係。

## 2. 導電性試驗：

0.1M  $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$  滴定 0.1M  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$  (20ml)：

- 取 0.1M  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$  20ml 置入燒杯中並使用冰浴，待溫度下降。
- 將石墨棒電極連接輸出電壓為 0.8V 的電源供應器上，插入保麗龍蓋(固定距離與深度)，再將保麗龍蓋塞入燒杯杯口。
- 將燒杯放在磁石攪拌器上(如圖 5-4)。
- 以 0.1M  $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$  每次 1ml 進行滴定，測量導電性變化。

## (四) 氧化還原滴定：

$\text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})}$  滴定 0.1M  $\text{KMnO}_4_{(\text{aq})}$  (40ml)：

- 將市售  $\text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})}$  稀釋數倍。
- 取 0.1M  $\text{KMnO}_4_{(\text{aq})}$  40ml 放入恆溫裝置，並置於磁石攪拌器上，並滴入  $\text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{aq})}$  酸化。
- 取  $\text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})}$  置入滴定管。
- 以  $\text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})}$  每次 1ml 進行滴定。
- 為更準確判定當量點，故以  $\text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})}$  每次 0.5ml 進行第二次滴定。

## (五) 沉澱滴定：

1M  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  滴定  $\text{AgNO}_3_{(\text{aq})}$  (20ml)：

- 配製 1M  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ ，並置入滴定管。
- 取未知濃度  $\text{AgNO}_3_{(\text{aq})}$  20ml 放入恆溫裝置，並置於磁石攪拌器上。
- 以 1M  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  每次 1ml 進行滴定。
- 將溶液經離心後，過濾、烘乾、秤重。

## (六) 空白試驗：(溫度變化分析)

### 1. 酸鹼之解離與水合：

- 取 1M  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 、1M  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 、1M  $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$ 、1M  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ 、0.1M  $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$ 、0.1M  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$  20ml 分別放入恆溫裝置，並置於磁石攪拌器上。
- 將熱電偶溫度計放入裝置中。
- 加入 20ml 的  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ 。

### 2. 0.1M $\text{KMnO}_4_{(\text{aq})}$ 40ml 加 $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ 10ml：

- 取 0.1M  $\text{KMnO}_4_{(\text{aq})}$  40ml 放入恆溫裝置，並置於磁石攪拌器上。
- 將熱電偶溫度計放入裝置中。
- 加入 10ml 的  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ 。

### 3. 1M $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 10.5ml 加 $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ 10.5ml：

- 取 1M  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  10.5ml 放入恆溫裝置，並置於磁石攪拌器上。
- 將熱電偶溫度計放入裝置中。
- 加入 10.5ml 的  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ 。

### 4. 0.5M $\text{AgNO}_3_{(\text{aq})}$ 20ml 加 $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ 10.5ml：

- 取 0.5M  $\text{AgNO}_3_{(\text{aq})}$  20ml 放入恆溫裝置，並置於磁石攪拌器上。
- 將熱電偶溫度計放入裝置中。
- 加入 10.5ml 的  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ 。

## 陸、研究結果

### 一、恆溫試驗：

表6-1 恆溫試驗

時間(分鐘)	5	10	15	20	25	30
恆溫裝置	32.8	32.3	31.7	31.4	30.8	30.5
室溫	21.9	22.1	22.4	21.8	21.9	22

時間(分鐘)	35	40	45	50	55	60
恆溫裝置	30.3	30.0	29.8	29.8	29.7	29.7
室溫	22.1	22.1	21.8	22	21.9	22.2

單位: (°C)

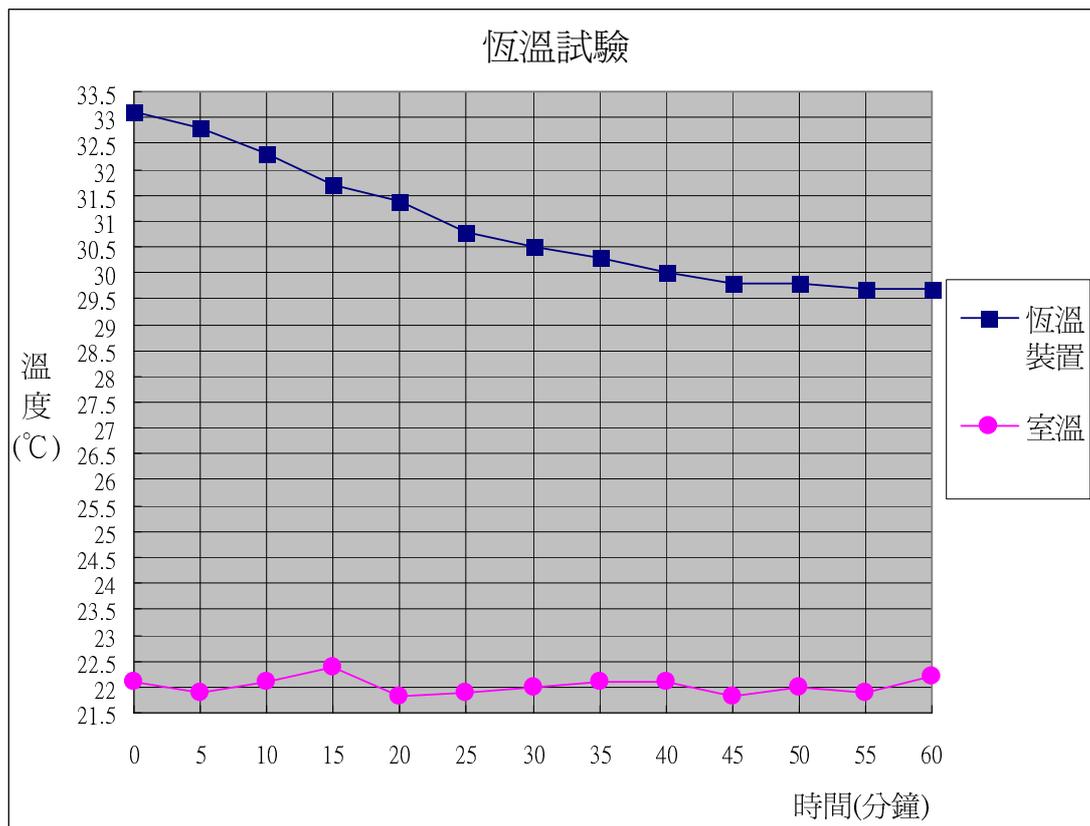


圖6-1 恆溫試驗

二、酸鹼滴定：

(一) 1M NaOH<sub>(aq)</sub> 滴定 1M HCl<sub>(aq)</sub> (20ml)：

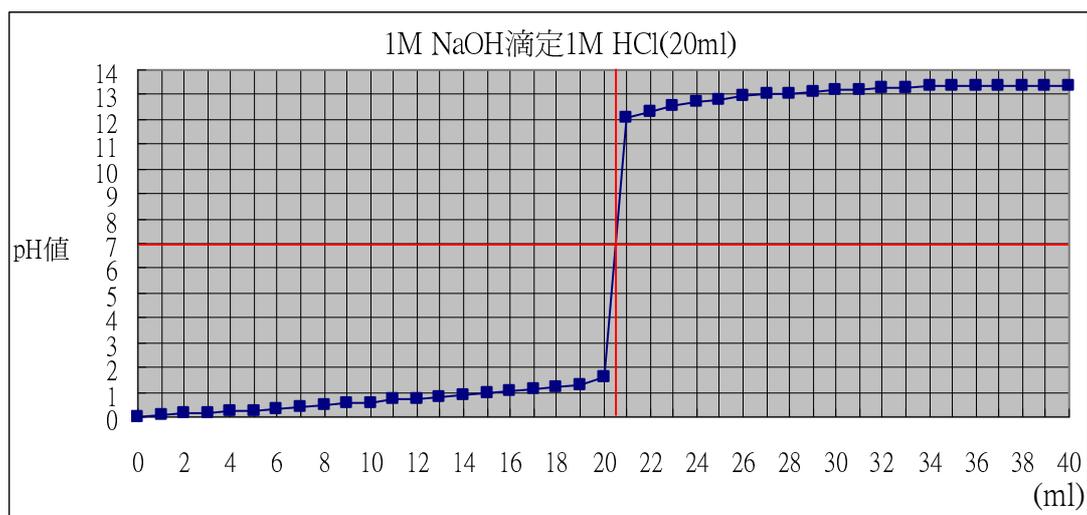


圖6-2 1M NaOH<sub>(aq)</sub> 滴定 1M HCl<sub>(aq)</sub> (20ml) pH 值曲線圖

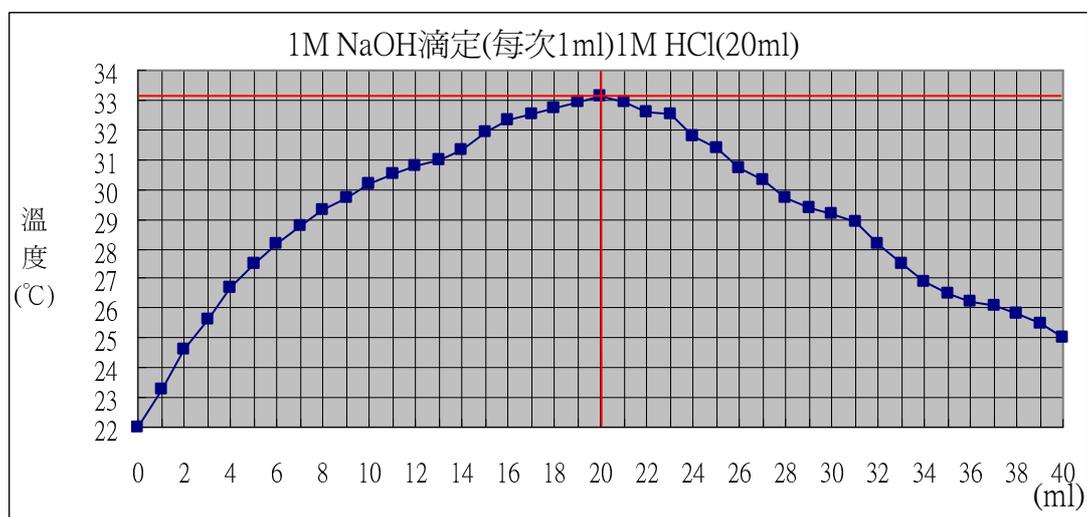


圖6-3-1 1M NaOH<sub>(aq)</sub> (每次 1ml) 滴定 1M HCl<sub>(aq)</sub> (20ml) 熱譜圖

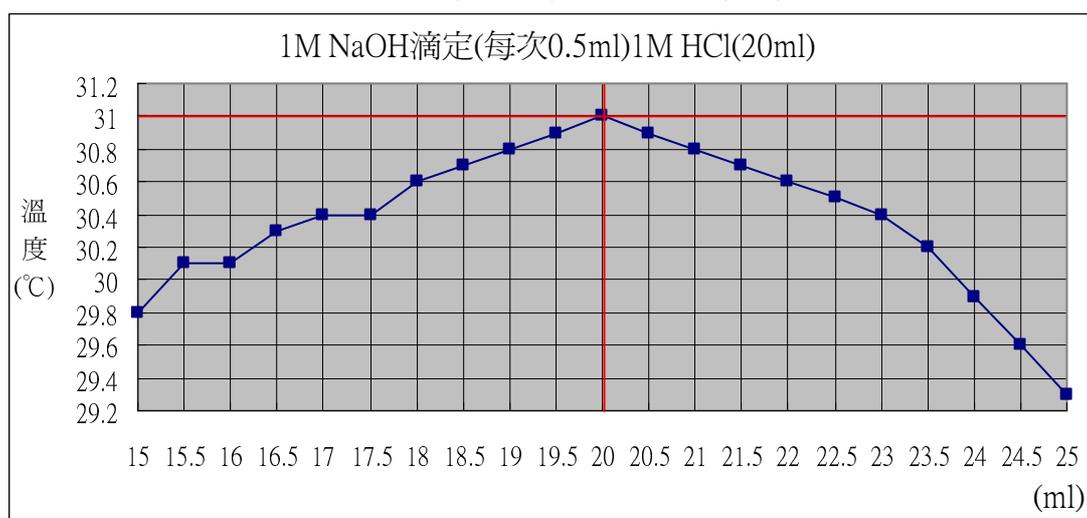


圖6-3-2 1M NaOH<sub>(aq)</sub> (每次 0.5ml) 滴定 1M HCl<sub>(aq)</sub> (20ml) 熱譜圖

(二) 1M NaOH<sub>(aq)</sub> 滴定 1M CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub> (20ml) :

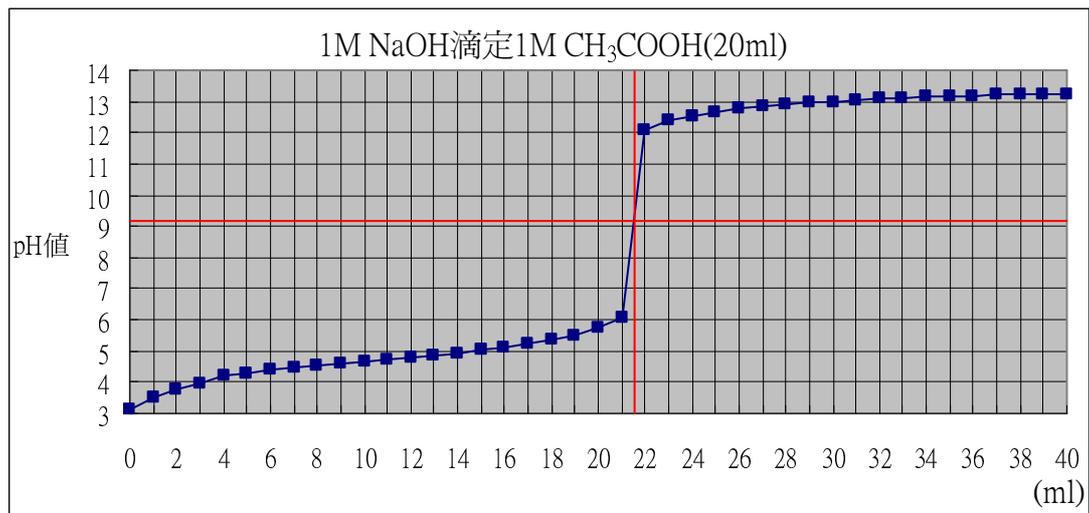


圖6-4 1M NaOH<sub>(aq)</sub> 滴定 1M CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub> (20ml) pH 值曲線圖

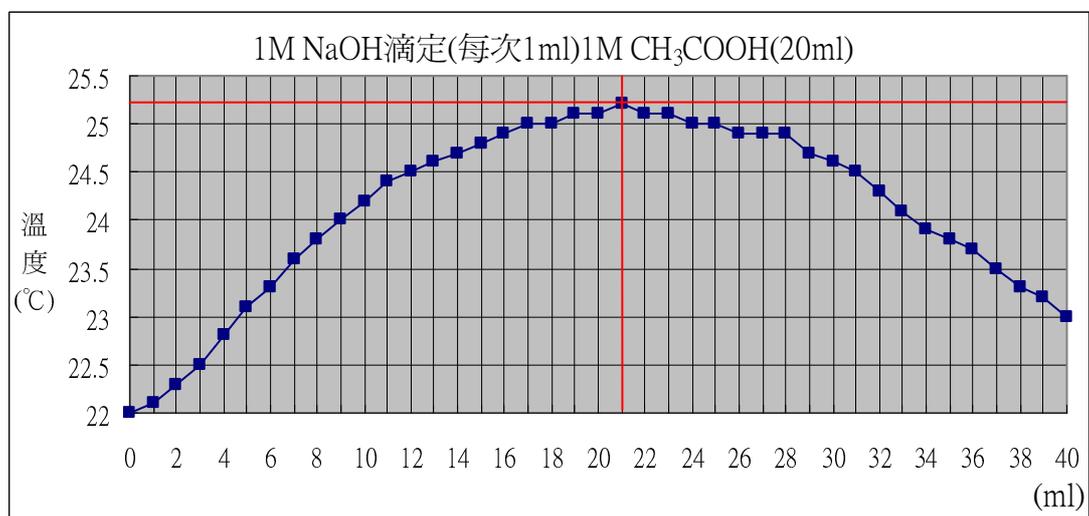


圖6-5-1 1M NaOH<sub>(aq)</sub> (每次 1ml) 滴定 1M CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub> (20ml) 熱譜圖

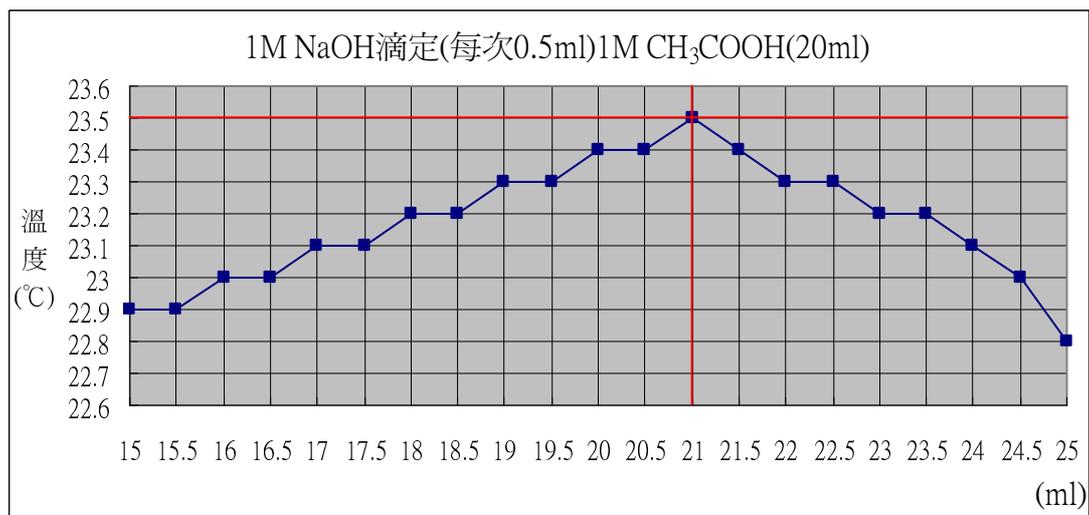


圖6-5-2 1M NaOH<sub>(aq)</sub> (每次 0.5ml) 滴定 1M CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub> (20ml) 熱譜圖

(三) 1M  $\text{NH}_4\text{OH}_{(aq)}$  滴定 1M  $\text{HCl}_{(aq)}$  (20ml) :

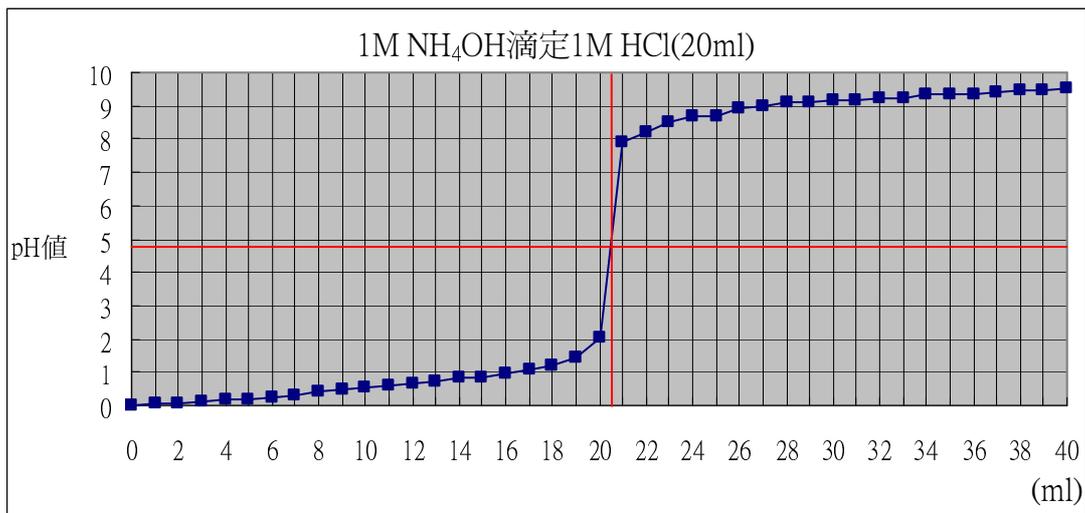


圖6-6 1M  $\text{NH}_4\text{OH}_{(aq)}$  滴定 1M  $\text{HCl}_{(aq)}$  (20ml) pH 值曲線圖

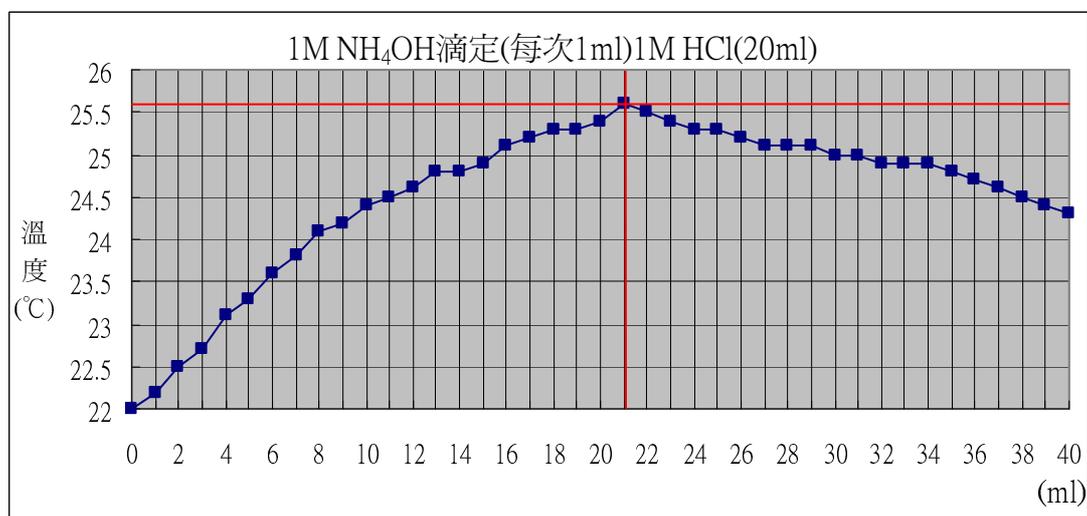


圖6-7-1 1M  $\text{NH}_4\text{OH}_{(aq)}$  (每次 1ml) 滴定 1M  $\text{HCl}_{(aq)}$  (20ml) 熱譜圖

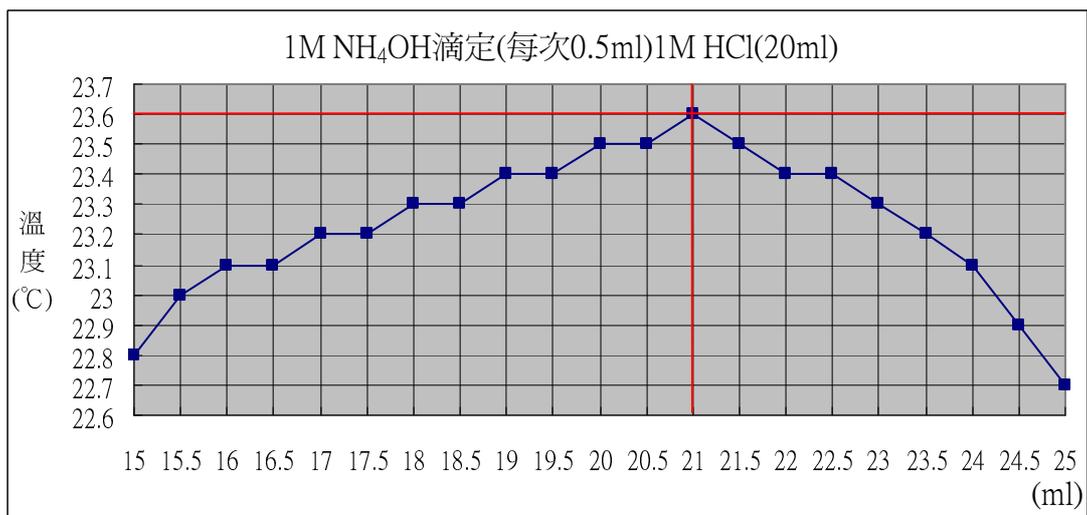


圖6-7-2 1M  $\text{NH}_4\text{OH}_{(aq)}$  (每次 0.5ml) 滴定 1M  $\text{HCl}_{(aq)}$  (20ml) 熱譜圖

(四) 1M  $\text{NH}_4\text{OH}_{(aq)}$  滴定 1M  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$  (20ml) :

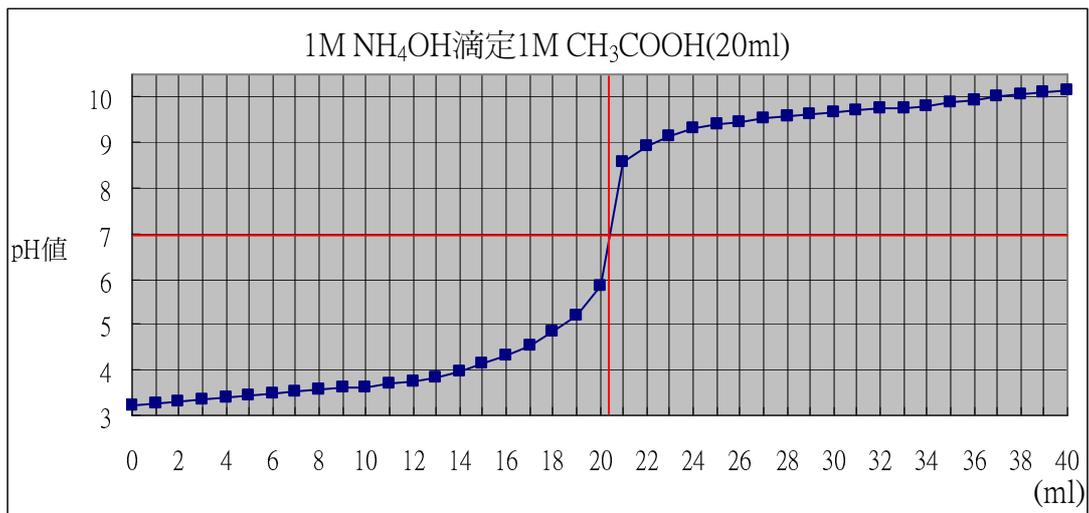


圖6-8 1M  $\text{NH}_4\text{OH}_{(aq)}$  滴定 1M  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$  (20ml) pH值曲線圖

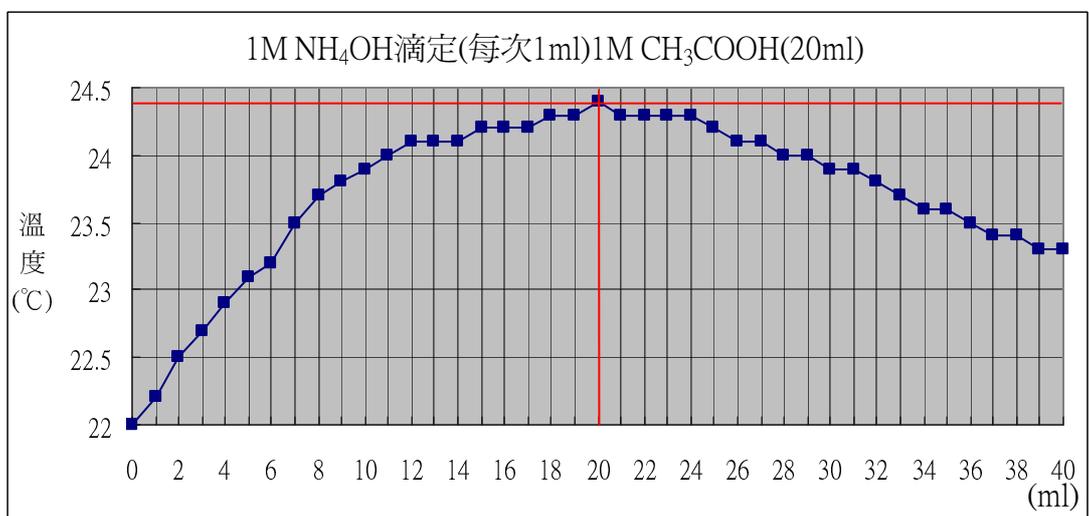


圖6-9-1 1M  $\text{NH}_4\text{OH}_{(aq)}$  (每次 1ml) 滴定 1M  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$  (20ml) 熱譜圖

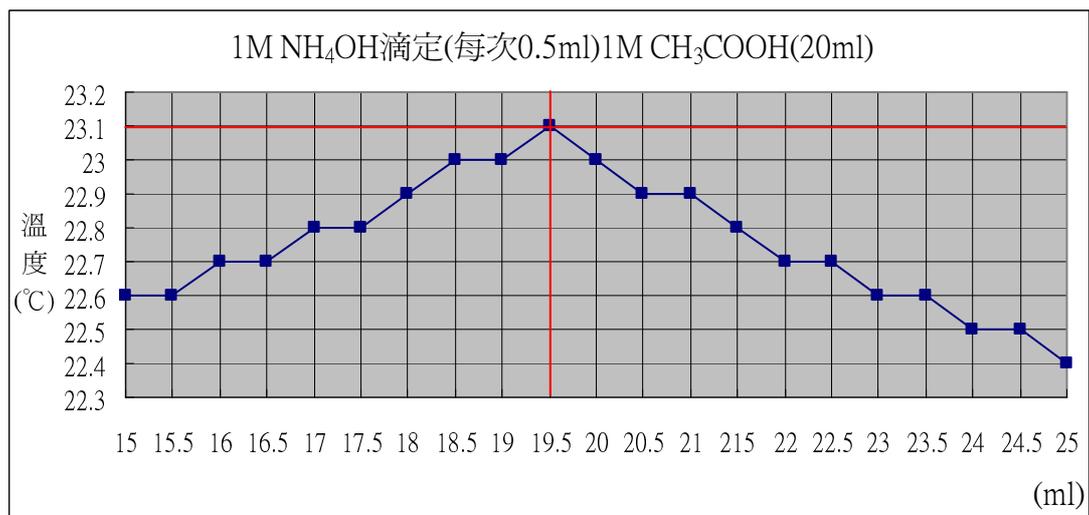


圖6-9-2 1M  $\text{NH}_4\text{OH}_{(aq)}$  (每次 0.5ml) 滴定 1M  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$  (20ml) 熱譜圖

(五) 0.1M  $\text{NH}_4\text{OH}_{(aq)}$  滴定 0.1M  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$  (20ml) :

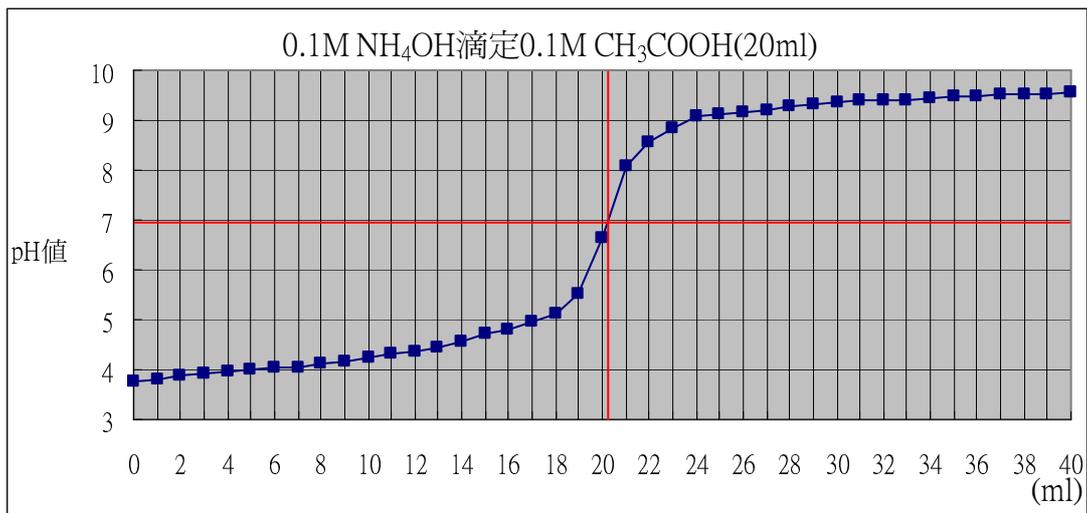


圖6-10 0.1M  $\text{NH}_4\text{OH}_{(aq)}$  滴定 0.1M  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$  (20ml) pH 值曲線圖

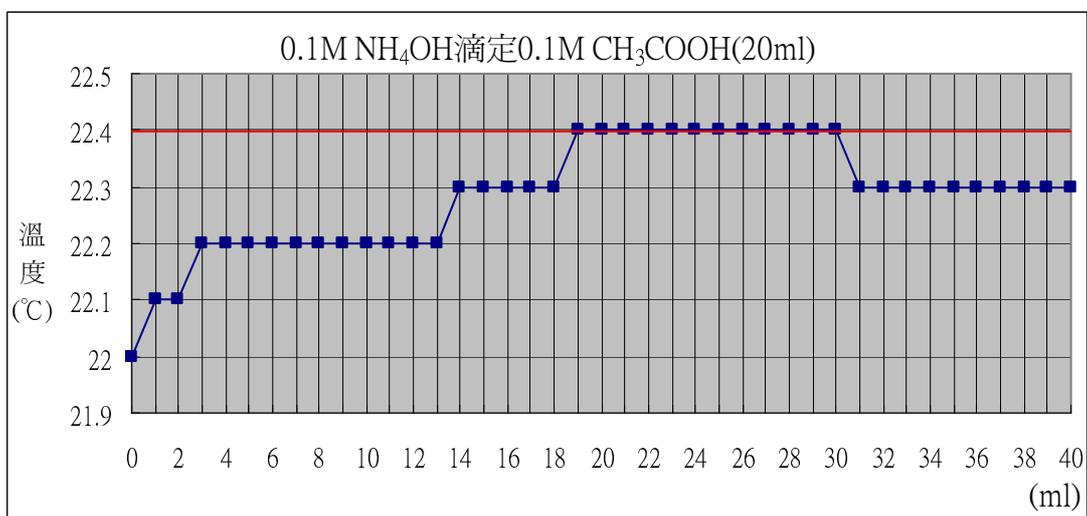


圖6-11 0.1M  $\text{NH}_4\text{OH}_{(aq)}$  滴定 0.1M  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$  (20ml) 熱譜圖

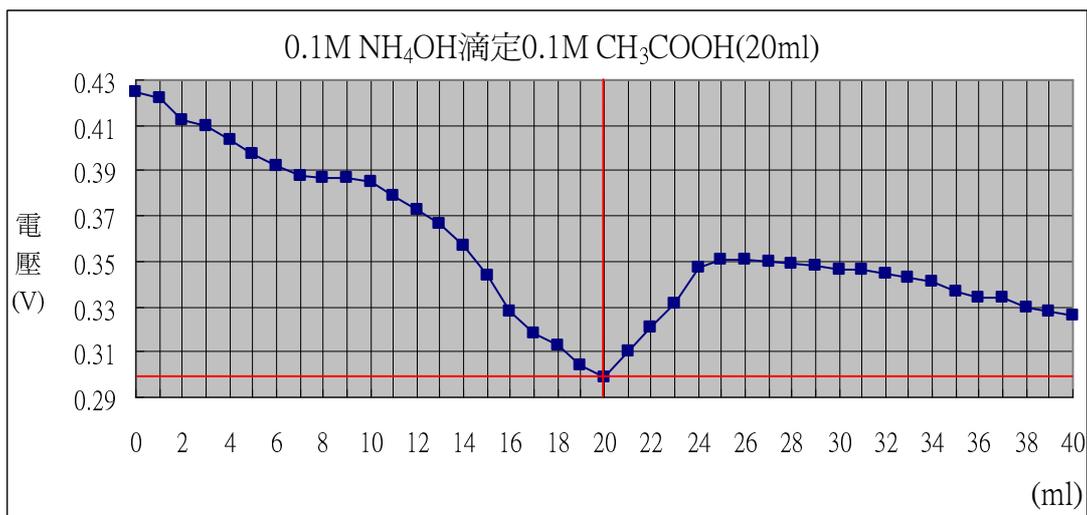


圖6-12 0.1M  $\text{NH}_4\text{OH}_{(aq)}$  滴定 0.1M  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$  (20ml) 導電性變化

註：輸出電壓 0.8V

三、熱-電壓試驗：

表6-2 熱-電壓試驗

	冰浴	冷水	室溫	溫水	熱水
溫度(°C)	3.0	15.0	22.0	34.0	40.0
導電性(V)	0.742	0.753	0.759	0.775	0.797

註：溶液為1M HCl<sub>(aq)</sub>

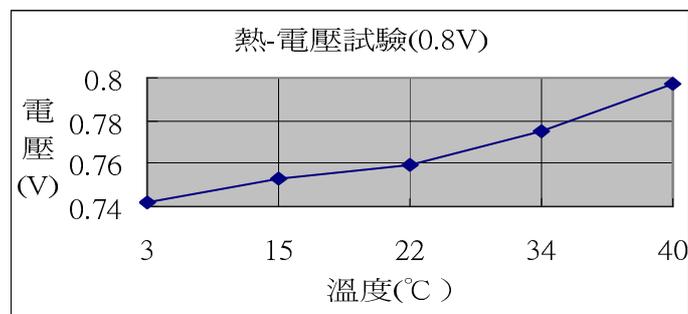


圖6-13 熱-電壓試驗導電性變化

四、氧化還原滴定：

(一) H<sub>2</sub>O<sub>2(aq)</sub> 滴定0.1M KMnO<sub>4(aq)</sub>(40ml)：

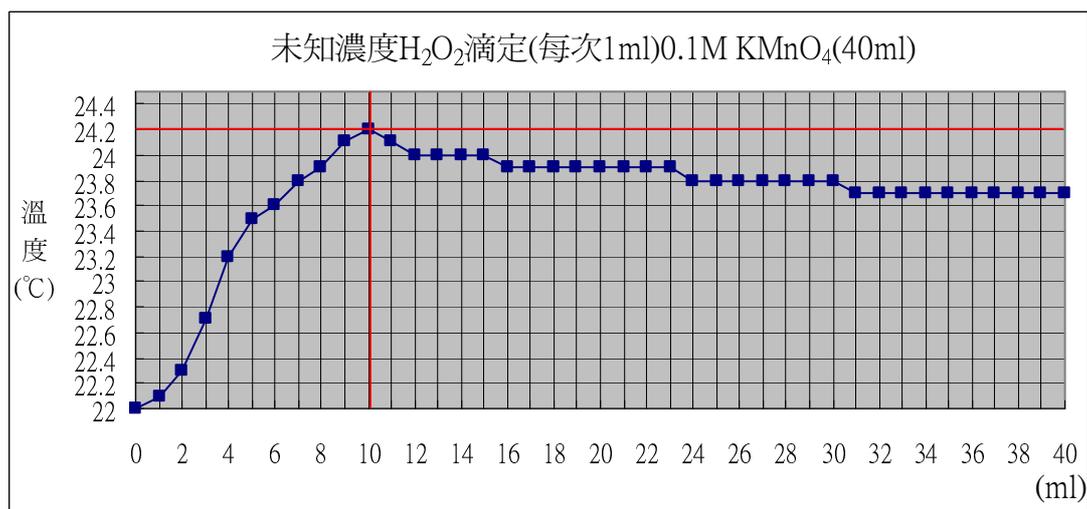


圖6-14-1 未知濃度H<sub>2</sub>O<sub>2(aq)</sub>(每次1ml)滴定0.1M KMnO<sub>4(aq)</sub>(40ml)熱譜圖

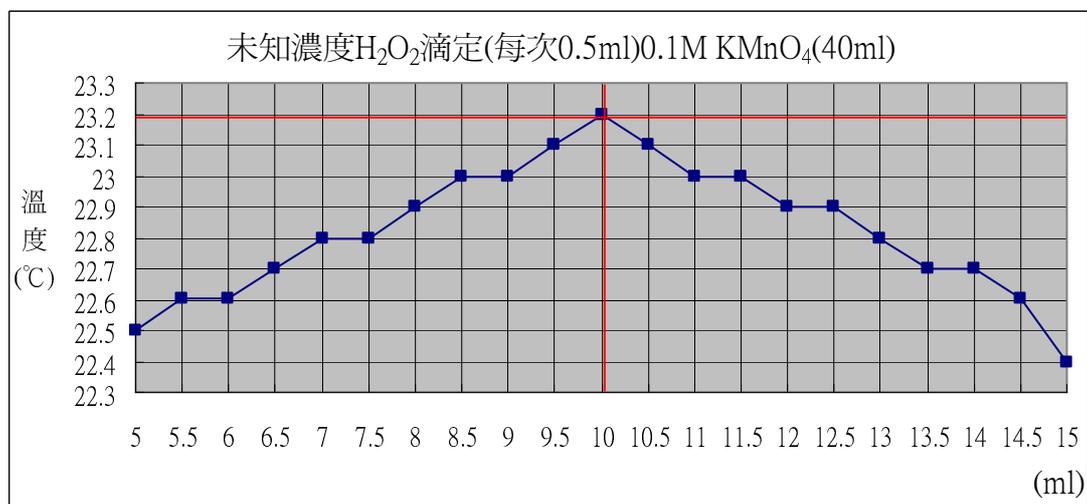


圖6-14-2 未知濃度H<sub>2</sub>O<sub>2(aq)</sub>(每次0.5ml)滴定0.1M KMnO<sub>4(aq)</sub>(40ml)熱譜圖

五、沉澱滴定：

(一) 1M HCl<sub>(aq)</sub> 滴定 AgNO<sub>3(aq)</sub> (20ml)：

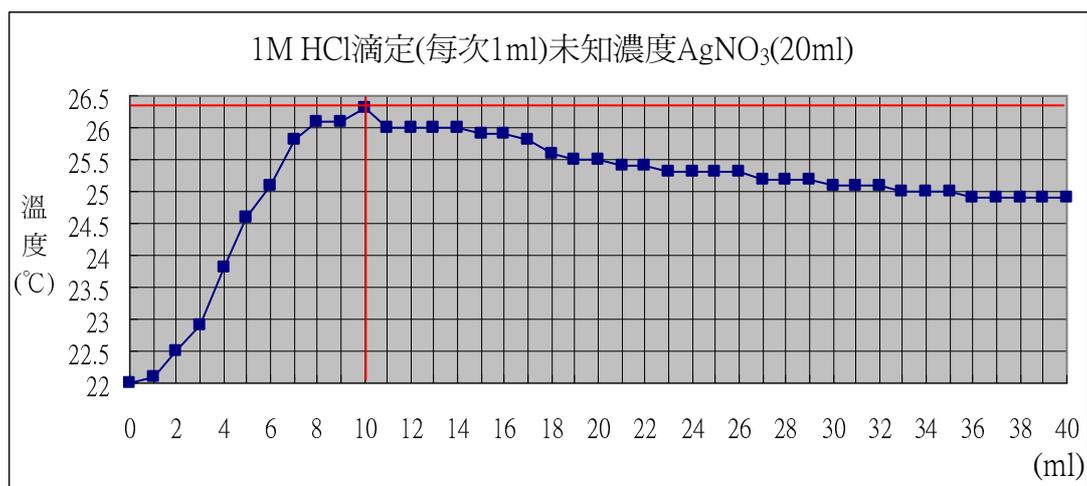


圖6-15-1 1M HCl<sub>(aq)</sub> (每次1ml) 滴定未知濃度 AgNO<sub>3(aq)</sub> (20ml) 熱譜圖

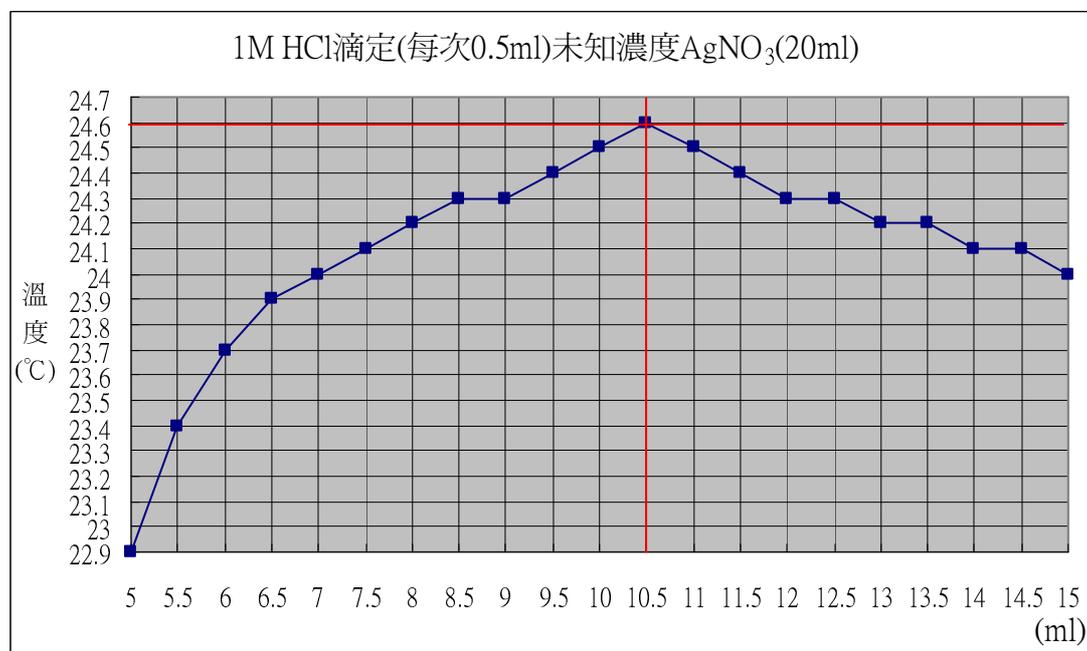


圖6-15-2 1M HCl<sub>(aq)</sub> (每次0.5ml) 滴定未知濃度 AgNO<sub>3(aq)</sub> (20ml) 熱譜圖

六、溫度變化分析：

(一) 酸鹼滴定：

表6-3 空白試驗(一)

	1M HCl <sub>(aq)</sub> 20ml + H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub> 20ml	1M NaOH <sub>(aq)</sub> 20ml + H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub> 20ml
溫度變化	1.2	1.5
	1M CH <sub>3</sub> COOH <sub>(aq)</sub> 20ml + H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub> 20ml	1M NH <sub>4</sub> OH <sub>(aq)</sub> 20ml + H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub> 20ml
溫度變化	0.6	0.5
	0.1M CH <sub>3</sub> COOH <sub>(aq)</sub> 20ml + H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub> 20ml	0.1M NH <sub>4</sub> OH <sub>(aq)</sub> 20ml + H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub> 20ml
溫度變化	0.2	0.1

單位：(°C)

表6-4 溫度變化分析表(一)

	溫度變化	空白試驗 (解離+水合)	中和 放熱	攪拌 散熱	晶格熱 +稀釋散熱
1M NaOH <sub>(aq)</sub> +1M HCl <sub>(aq)</sub>	11.1	2.7	6.62	-1.04	2.82
1M NaOH <sub>(aq)</sub> +1M CH <sub>3</sub> COOH <sub>(aq)</sub>	3.2	2.1	0.03	-1.04	2.14
1M NH <sub>4</sub> OH <sub>(aq)</sub> +1M HCl <sub>(aq)</sub>	3.6	1.7	0.03	-1.04	2.94
1M NH <sub>4</sub> OH <sub>(aq)</sub> +1M CH <sub>3</sub> COOH <sub>(aq)</sub>	2.4	1.1	0.03	-1.04	2.34
0.1M NH <sub>4</sub> OH <sub>(aq)</sub> +0.1M CH <sub>3</sub> COOH <sub>(aq)</sub>	0.4	0.3	0.03	-1.04	1.14

單位：(°C)

(二) 氧化還原滴定：

表6-5 空白試驗(二)

	H <sub>2</sub> O <sub>2(aq)</sub> 10ml+H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub> 10ml	0.1M KMnO <sub>4(aq)</sub> 40ml+H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub> 10ml
溫度變化	0.0	0.4

單位：(°C)

表6-6 溫度變化分析表(二)

	溫度變化	空白試驗 (解離+水合)	攪拌散熱	晶格熱 +稀釋散熱
H <sub>2</sub> O <sub>2(aq)</sub> +0.1M KMnO <sub>4(aq)</sub>	1.8	0.4	-1.04	2.44

單位：(°C)

(三) 沉澱滴定：

表6-7 空白試驗(三)

	1M HCl <sub>(aq)</sub> 10.5ml+H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub> 10.5ml	AgNO <sub>3(aq)</sub> 20ml+H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub> 10.5ml
溫度變化	0.9	0.7

單位：(°C)

表6-8 溫度變化分析表(三)

	溫度變化	空白試驗 (解離+水合)	攪拌散熱	晶格熱 +稀釋散熱
1M HCl <sub>(aq)</sub> +1M AgNO <sub>3(aq)</sub>	4.3	1.6	-1.04	3.74

單位：(°C)

七、當量點指示劑顏色：



強鹼滴定強酸(溴瑞香草酚藍)

註：當量點之顏色標準(左三)

圖6-16 指示劑顏色對照

## 柒、討論

### 一、當量點與終點之差異：

(一) 當量點<sup>(6)</sup>：當量數相等，而當量數為莫耳數乘以價數。

1. 酸鹼之價數：酸所放出  $H^+$  個數與鹼所放出  $OH^-$  個數。
2. 氧化還原之價數：氧化數的變化量。

(二) 終點<sup>(6)</sup>：指示劑變色瞬間。

(三) 比較：一般在滴定實驗中，均以終點取代當量點，但由於指示劑之限制，無法求得真正當量點，因此常造成實驗誤差，故本研究以溫度變化(熱譜圖)來判定當量點，以取代傳統指示劑。

### 二、恆溫試驗：

測試時間為 60 分鐘，溫度共下降  $3.1^\circ C$ 。

故降溫速率為：
$$\frac{3.1^\circ C}{60 \text{ min}} = 0.052^\circ C/\text{min}$$

本研究為了利用溫度變化判定當量點，取代由顏色變化找出終點的傳統方式，因此恆溫裝置顯得格外重要。依杜而瓶原理設計此恆溫裝置(如圖 5-2)，由試驗結果(如表 6-1)得知，此裝置於 60 分鐘內，由  $32.8^\circ C$  降低至  $29.7^\circ C$ ，共下降  $3.1^\circ C$ ，其溫度平均下降速率為每分鐘  $0.052^\circ C$ ，由此可說明恆溫裝置之效果良好。

### 三、攪拌散熱之估算：

為了使反應所生之熱，可以很快的均勻分佈於溶液中，使量測之溫度較為準確，故本研究使用磁石並固定轉速進行攪拌，經恆溫試驗得知，在  $32.8\sim 29.7^\circ C$  內，溫度平均下降速率為每分鐘  $0.052^\circ C$ ；在進行實際反應時(酸鹼、氧化還原與沉澱)，溫度範圍為  $22\sim 33^\circ C$ ，所需時間約為 20 分鐘，因此可推估攪拌散熱為  $-1.04^\circ C$ (負號表散熱)，若溫度大於  $33^\circ C$  則攪拌散熱高於  $-1.04^\circ C$ ；若小於  $22^\circ C$  則低於  $-1.04^\circ C$ 。

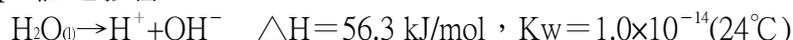
### 四、指示劑的選擇<sup>(2)</sup>：

若選擇變色範圍恰在當量點附近的指示劑，則終點所用去的體積非常接近當量點所用去的體積，此時以終點表示當量點，然而指示劑顏色的判定因人而異(如圖 6-16 左三為當量點顏色)，並沒有一定的標準，故本研究以溫度變化和導電性變化來代替指示劑。

### 五、pH計之準確度<sup>(4)</sup>：

為確保 pH 計之準確度，每次試驗前均以  $pH=4$  及  $pH=7$  之標準液進行校正，最後再以當量點之 pH 值來確認。以  $NaOH_{(aq)}$  滴定  $HCl_{(aq)}$  為例，pH 值曲線變化圖(如圖 6-2)得知，當量點體積為  $20.52\text{ml}$  與理論值  $20\text{ml}$  之誤差為  $2.60\%$ ，顯示 pH 計十分準確。

### 六、溫度對於 pH 值之影響<sup>(14)</sup>：



當溫度等於  $24^\circ C$  時，中性的水  $pH=7$ ；溫度升高時， $K_w$  變大， $pH>7$ ；溫度降低時， $K_w$  變小， $pH<7$ 。由此可知溫度會影響 pH 值，故 pH 值與溫度須同時測量，且本研究所使用之 pH 計具有自動調校功能<sup>(4)</sup>。

## 七、酸鹼滴定：

(一) 1M NaOH<sub>(aq)</sub> 滴定 1M HCl<sub>(aq)</sub>：



1. 當量點 pH 值：NaCl 為中性鹽，故當量點 pH=7

2. 實驗值：

pH 值曲線圖(如圖 6-2)當量點：20.52ml

熱譜圖(如圖 6-3-2)當量點：20.0ml

3. 熱譜圖準確度： $(1 - \frac{|20.52 - 20.0|}{20.52}) \times 100\% \doteq 97.47\%$

誤差：2.53%

4. 中和放熱： $(\Delta H = ms\Delta T)$

$$\frac{1\text{M} \times 20.0\text{ml} \times 10^{-3} \times 56.3\text{kJ} \times 10^3}{4.2} = (200 + 20.52) \times 1 \times 1 \times \Delta T$$

$$\Rightarrow \Delta T \doteq 6.62^\circ\text{C}$$

註：假設溶液密度與比熱為 1

本試驗中 NaOH<sub>(aq)</sub> 滴定 HCl<sub>(aq)</sub> 之當量點 pH 值 = 7，由 pH 值曲線(如圖 6-2)可知，當體積為 1~20ml 之曲線與 21~40 ml 之曲線近乎平行，原因為生成中性鹽類。此外經由內插法得知，pH 值 = 7 時當量點體積為 20.52ml(如圖 6-2)，與理論值 20.0ml 有所誤差，原因參照討論八。

由熱譜圖(如圖 6-3-2)得知，當量點體積為 20ml，與 pH 值之當量點 20.52ml(如圖 6-2)比較，準確度為 97.47%、誤差為 2.53%，其原因為熱電偶溫度計之誤差<sup>(4)</sup>。由此可知，溫度確實可用來預測當量點。

(二) 1M NaOH<sub>(aq)</sub> 滴定 1M CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub>：



1. 當量點 pH 值： $\text{CH}_3\text{COONa}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{NaOH}_{(aq)}$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{[\text{CH}_3\text{COONa}] \times \frac{K_w}{K_a}}$$

$$\Rightarrow \sqrt{0.5 \times \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}}$$

$$\text{pOH} = 5 - \log \sqrt{0.5 \times 5.5} \doteq 4.77$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} \doteq 9.22$$

2. 實驗值：

pH 值曲線圖(如圖 6-4)當量點：21.52ml

熱譜圖(如圖 6-5-2)當量點：21.0ml

3. 熱譜圖準確度： $(1 - \frac{|21.52 - 21.0|}{21.52}) \times 100\% \doteq 97.58\%$

誤差：2.42%

4. 中和放熱： $(\Delta H = ms\Delta T)$

$$\frac{\sqrt{1\text{M} \times 1.8 \times 10^{-5}} \times 20.0\text{ml} \times 10^{-3} \times 56.3\text{kJ} \times 10^3}{4.2} = (200 + 21.52) \times 1 \times 1 \times \Delta T$$

$$\Rightarrow \Delta T = 0.03^\circ\text{C}$$

註：假設溶液密度與比熱為 1

NaOH<sub>(aq)</sub> 滴定 CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub> 當量點之 pH=9.22，由內插法得知當量點體積為 21.52ml，與理論值 20.0ml 有所誤差，原因參照討論八。此外未達當量點前滴定曲線較緩(如圖 6-4)，其原因為 NaOH<sub>(aq)</sub> 滴定 CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub> 時生成之鹽類與 CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub> 所形成的緩衝段<sup>(18)</sup>。

由熱譜圖(如圖 6-5-2)得知，當量點體積為 21.0ml，與 pH 值體積 21.52ml 比較，其準確度為 97.58%、誤差為 2.42%，其原因為熱電偶溫度計之誤差<sup>(4)</sup>。

(三) 1M NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub> 滴定 1M HCl<sub>(aq)</sub>：



1. 當量點 pH 值： $\text{NH}_4\text{Cl}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH}_{(aq)} + \text{HCl}_{(aq)}$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{[\text{NH}_4\text{Cl}] \times \frac{K_w}{K_b}}$$

$$\Rightarrow \sqrt{0.5 \times \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}}$$

$$\text{pH} = 5 - \log \sqrt{0.5 \times 5.6} \approx 4.77$$

2. 實驗值：

pH 值曲線圖(如圖 6-6)當量點：20.46ml

熱譜圖(如圖 6-7-2)當量點：21.0ml

3. 熱譜圖準確度： $(1 - \frac{|20.46 - 21.0|}{20.46}) \times 100\% \approx 97.36\%$

誤差：2.64%

4. 中和放熱：近似於 1M NaOH<sub>(aq)</sub> 滴定 1M CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub>

自 NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub> 滴定 HCl<sub>(aq)</sub> 試驗中，由 pH 值曲線圖(如圖 6-6)可知，其當量點之 pH=4.77，此時體積為 20.46ml，與理論值 20.0ml 有所誤差，原因參照討論八。此外由 21ml~40ml 時，曲線變化較緩(如圖 6-6)，其原因為 NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub> 滴定 HCl<sub>(aq)</sub> 所生成的鹽類，與 NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub> 產生緩衝段之緣故<sup>(18)</sup>。

由熱譜圖(如圖 6-7-2)得知，當量點體積為 21.0ml 與 pH 值當量點體積 20.46ml 比較，其準確度為 97.36%、誤差為 2.64%，造成其誤差之原因為熱電偶溫度計於製造時即存在的誤差<sup>(4)</sup>，因此可將之忽略。

(四) 1M NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub> 滴定 1M CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub>：



1. 當量點 pH 值：

因 NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub> 之 K<sub>b</sub> 近似 CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub> 之 K<sub>a</sub>，所以當量點 pH 值=7

2. 實驗值：

pH 值曲線圖(如圖 6-8)當量點：20.42ml

熱譜圖(如圖 6-9-2)當量點：19.5ml

3. 熱譜圖準確度： $(1 - \frac{|20.42 - 19.5|}{20.42}) \times 100\% \approx 95.49\%$

誤差：4.51%

4. 中和放熱：近似於 1M NaOH<sub>(aq)</sub> 滴定 1M CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub>

由 NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub> 滴定 CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub> 之 pH 值曲線圖(如圖 6-8) 得知，當量點體積為 20.42ml，與理論值 20.0ml 有所誤差，原因參照討論八。

由熱譜圖(如圖 6-9-2)得知，當量點之體積為 19.5ml，與 pH 值之當量點 20.42ml 比較，其準確度為 95.49%、誤差為 4.51%，而誤差較大的原因除了熱電偶溫度計的誤差<sup>(4)</sup>外，尚有當量點 pH 值變化不明顯，造成判斷上之誤差。

#### 八、pH值曲線圖之誤差原因分析：

由圖 6-2、6-4、6-6、6-8 得知，pH 值曲線圖之體積與理論值 20ml 皆有所誤差，而造成此誤差可能因素為 HCl<sub>(aq)</sub>是由 H<sub>2</sub>SO<sub>4(aq)</sub>及 NaCl<sub>(aq)</sub>製成，故可能有 H<sub>2</sub>SO<sub>4(aq)</sub><sup>(15)</sup>殘留；CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub>經由 CH<sub>3</sub>COONa<sub>(aq)</sub>及 H<sub>2</sub>SO<sub>4(aq)</sub>製備<sup>(17)</sup>，也因此可能有 H<sub>2</sub>SO<sub>4(aq)</sub>殘留，且大氣中之 CO<sub>2(g)</sub>易溶於水中<sup>(16)</sup>，導致需要滴入較多的 NaOH<sub>(aq)</sub>才達當量點，而 NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub>滴定 1M CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub>時，當量點 pH 值變化不明顯，可能也是原因之一。另外校正 pH 計時，所使用的標準溶液分別為 pH=4、pH=7，所以此兩點間測量較準確，而在兩點外之 pH 值則有較大的誤差。

#### 九、滴定體積改為每次0.5ml之原因：

酸鹼滴定試驗中，為了更精確的由熱譜圖找出當量點，將每次滴定體積由1ml改為0.5ml，但因為體積減少，滴定時間延長，使得攪拌散熱增加，造成熱譜圖溫度上升緩慢，而氧化還原滴定(如圖6-14)與沉澱滴定(如圖6-15)之熱譜圖亦有相同情形發生。

#### 十、溫度變化分析：

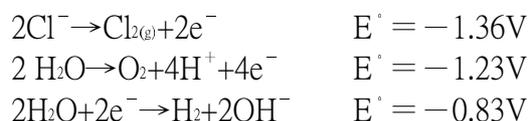
本研究中NaOH<sub>(aq)</sub>滴定HCl<sub>(aq)</sub>溫度上升11.1°C(如表6-4)，分析溫度上升原因為：解離熱、水合熱、中和熱、晶格熱、攪拌散熱及稀釋散熱所造成；解離熱與水合熱可藉由空白試驗(表6-4)得知；而中和熱可由理論導出；攪拌散熱為-1.04°C(負號表示散熱)，其它原因則為晶格熱及稀釋散熱。其餘結果如表6-4、6-6、6-8 所示。

#### 十一、導電性試驗：

當溫度變化不明顯時(濃度低之弱酸弱鹼)，以導電性尋找當量點，試驗裝置如圖5-4所示。

##### (一) 為何輸出電壓設定為 0.8V<sup>(19)</sup>：

電解反應中，若輸出電壓過大，電極附近常有複雜反應發生，會影響溶液之導電性，因此必須先了解溶液中可能發生反應之電位，再設定輸出電壓，本研究是以0.1M NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub>滴定0.1M CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub>，可能發生反應之電位如下：



若輸出電壓大於1.36V，則會產生Cl<sub>2(g)</sub>、H<sub>2(g)</sub>、O<sub>2(g)</sub>包圍電極使之絕緣，而影響導電性，使得曲線起伏不明顯，且不易判定當量點；若電壓太低，導電性變化不明顯，亦無法判定當量點，故電壓設定為0.8V。

(二) 導電率計算：

1. 
$$\text{導電率} = \frac{\text{溶液所測電壓}}{\text{輸出電壓}} \times 100\% ; \text{本研究之輸出電壓爲 } 0.8\text{V}$$

2. 0.1M NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub> 滴定 0.1M CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub> 之導電性試驗結果(圖 6-12)

初導電率：	當量點導電率：	末導電率：
實驗值電壓：0.425V	實驗值電壓：0.299V	實驗值電壓：0.326V
導電率：	導電率：	導電率：
$\frac{0.425\text{V}}{0.8\text{V}} \times 100\%$	$\frac{0.299\text{V}}{0.8\text{V}} \times 100\%$	$\frac{0.326\text{V}}{0.8\text{V}} \times 100\%$
≐ 53.13%	≐ 37.38%	= 40.75%

(三) 熱-電壓試驗：

在進行導電性試驗前，曾經進行多次實驗，發現電壓非常的不穩定，探討原因後發現溫度會影響溶液之導電性，故進行本試驗以瞭解溫度與導電性之關係。結果如圖 6-13 所示，測量浸泡於不同水溫之 HCl<sub>(aq)</sub> 時，水溫愈高，溶液中離子移動速率愈快，導電性愈高。因濃度低之弱酸弱鹼滴定放熱不明顯，故本研究欲利用導電性變化尋找當量點。

(四) 導電性試驗必須冰浴之原因：

由熱-電壓試驗(圖 6-13)得知，溫度越高，溶液中離子移動速率越快，使導電性越高。爲了避免因反應放熱而影響導電性之測量，故必須於冰浴中進行。

(五) 導電性試驗：0.1M NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub> 滴定 0.1M CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub>：

1. 當量點 pH 值：

因 NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub> 之 K<sub>b</sub> 近似 CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub> 之 K<sub>a</sub>，所以當量點 pH 值 = 7

2. 實驗值：

pH 值曲線圖(如圖 6-10)當量點：20.24ml

導電性曲線(如圖 6-12)當量點：20.0ml

3. 準確度： $(1 - \frac{|20.24 - 20.0|}{20.24}) \times 100\% \approx 98.8\%$

誤差：1.2%

由 0.1M NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub> 滴定 0.1M CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub> 之熱譜圖(圖 6-11)可知，溫度變化並不明顯(22~22.4°C)，因此無法判定當量點。故以導電性尋找當量點，結果如圖 6-12 所示，試驗過程中，尙未滴定时之導電性爲 0.425V，導電率爲 53.13%，由於反應逐漸產生 CH<sub>3</sub>COONH<sub>4(aq)</sub>，此鹽類之分子量較 H<sup>+</sup>、OH<sup>-</sup> 大，導致離子移動速率降低，故曲線緩慢下降；6~12ml 時的電壓不穩定，從熱-電壓試驗(如圖 6-13)得知，是因溫度上升造成離子能量增加而不穩定；達當量點時，H<sup>+</sup>、OH<sup>-</sup> 已完全中和，又因鹽類完全生成，故導電性驟降，此時導電性爲 0.299V，導電率爲 37.38%；當量點後，持續滴入 NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub> 之 OH<sup>-</sup> 較 H<sup>+</sup> 多，使導電性逐漸上升，但至 26.0ml 後因溫度下降(稀釋散熱)影響，導電性隨之下降，除了溫度下降因素，還包括 NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub> 濃度增加抑制 CH<sub>3</sub>COONH<sub>4(aq)</sub> 之水解<sup>(21)</sup>；最後，滴定終止，導電性爲 0.326V，導電率爲 40.75%。

## 十二、 氧化還原滴定：

### (一) 理論值與實驗值之計算：



1. 以市售  $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$  稀釋十倍滴定 0.1M  $\text{KMnO}_{4(aq)}$  40.0ml

2. 熱譜圖(如圖 6-14-2)當量點：10.0ml

3. 實驗值濃度：( $\text{KMnO}_4$  之當量數 =  $\text{H}_2\text{O}_2$  之當量數)

$$5 \times 0.1\text{M} \times 40.0\text{ml} \times 10^{-3} = 2 \times \frac{10.0\text{ml} \times 1 \times Y\%}{34}$$

$$\Rightarrow Y\% = 3.4\%$$

4. 理論值濃度：市售  $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$  濃度(稀釋十倍)：3.5%

5. 誤差：

$$\frac{|3.5 - 3.4|}{3.5} \times 100\% = 2.86\%$$

註：假設  $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$  密度為 1

### (二) $\text{KMnO}_{4(aq)}$ 必須酸化之原因：

$\text{MnO}_4^{-1(aq)}$  於不同環境時會還原成不同產物<sup>(20)</sup>：酸性時為  $\text{Mn}^{2+}$ ；中性或弱鹼時為  $\text{MnO}_2(s)$ ；強鹼時為  $\text{MnO}_4^{-2(aq)}$ 。本研究以  $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$  滴定  $\text{KMnO}_{4(aq)}$ ，若未酸化，所產生之  $\text{MnO}_2(s)$  會催化  $2\text{H}_2\text{O}_{2(aq)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$ ，並造成大量放熱，影響當量點之判斷。而經過多次試驗證實，酸化至 pH = 2 時最適宜進行試驗，而實驗室常用之酸有  $\text{HCl}_{(aq)}$ 、 $\text{HNO}_3(aq)$  及  $\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)}$ ，若以  $\text{HCl}_{(aq)}$  酸化，會造成  $\text{Cl}_2(g)$  污染； $\text{HNO}_3(aq)$  則易產生有毒之  $\text{NO}_2(g)$ ，故以  $\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)}$  進行酸化。

### (三) 氧化還原滴定之溫度變化分析：

氧化還原放熱因素可分為解離熱、水合熱、晶格熱、攪拌散熱與稀釋散熱，其中解離熱與水合熱共放熱 0.4°C；攪拌散熱則為 -1.04°C；其餘則為晶格熱與稀釋散熱共 2.44°C，結果如表 6-6 所示。

### (四) $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$ 之濃度與誤差：

由熱譜圖結果(圖 6-14-2)得知，當溫度達最高點時，即為當量點，此時  $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$  滴定的體積為 10.0ml，由當量數相等可推算  $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$  濃度為 3.4%，而本研究所使用的  $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$  為稀釋十倍之市售  $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$  (35%)，計算得知誤差為 2.86%，造成誤差之因素可能為  $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$  在溶液中進行分解或氧化還原反應，使  $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$  濃度降低，以及熱電偶溫度計之誤差<sup>(4)</sup>。

## 十三、 沉澱滴定：

由於沉澱反應缺乏指示劑，且沉澱滴定也是屬於一種放熱反應，是因在沉澱過程中會釋出晶格熱，故可利用溫度變化找出當量點；滴定過程中  $\text{AgNO}_3(aq)$  之  $\text{Ag}^+$  會與  $\text{Cl}^-$  產生  $\text{AgCl}$  沉澱(如表 5-2)，因此滴定過程中所產生的沉澱也可用來說明實驗之準確性。

(一) 理論值與實驗值之計算：



1. 以 1M HCl 滴定未知濃度  $\text{AgNO}_{3(aq)}$  20.0ml
2. 熱譜圖(如圖 6-15-2)當量點：10.5ml
3. 實驗值濃度：(HCl 之當量數 =  $\text{AgNO}_3$  之當量數)

$$1 \times 1\text{M} \times 10.5\text{ml} \times 10^{-3} = 1 \times \text{YM} \times 20.0\text{ml} \times 10^{-3}$$
$$\Rightarrow \text{YM} = 0.525\text{M}$$

4. 理論值濃度：0.5M
5. 誤差：
$$\frac{|0.5 - 0.525|}{0.5} \times 100\% = 5.00\%$$
6. 實驗值沉澱量：1.32g
7. 理論值沉澱量：( $\text{AgNO}_3$  之分子量 = 143.4)
$$1 \times 0.5\text{M} \times 20\text{ml} \times 10^{-3} \times 143.4 \approx 1.43\text{g}$$
8. 產率：
$$\frac{1.32}{1.43} \times 100\% = 92.31\%$$

(三)  $\text{AgNO}_{3(aq)}$  濃度與  $\text{AgCl}_{(s)}$  產率計算：

本研究以  $\text{HCl}_{(aq)}$  滴定未知濃度  $\text{AgNO}_{3(aq)}$ ，由熱譜圖(如圖 6-15-2)可知，當量點約在 10.5ml 時到達，由此推算  $\text{AgNO}_{3(aq)}$  濃度為 0.525M，而理論值濃度應為 0.5M，實驗值誤差 5.00%，其誤差原因可能為  $\text{AgNO}_3$  藥品不純物  $\text{Pb}^{2+}$  離子及熱電偶溫度計靈敏度之影響<sup>(4)</sup>。此外其沉澱量為 1.32g 與理論值 1.43g，由此可知其產率為 92.31%。

十四、未來展望：

- (一) 本研究恆溫裝置之效果最為重要，若能改良杜而瓶進行此試驗，相信實驗會更準確。
- (二) 本試驗所使用之熱電偶溫度計仍存在些微誤差，其誤差為  $0 \sim 100^\circ\text{C} \pm 0.8^\circ\text{C}$ ，若能使用誤差更小、更靈敏之溫度計，再和電腦聯結，一定可以更準確的判定當量點。
- (三) 在導電性試驗中，除了溫度外，仍有許多的因素導致試驗結果不準確，希望在未來能找出其變因並加以控制。
- (四) 本研究本想以  $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$  滴定  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4(aq)}$ ，來擴大研究範圍，但因為此試驗須於  $70 \sim 90^\circ\text{C}$  中才能順利進行，未來若能設計高溫恆溫系統，即可應用於此試驗及吸熱反應中。

## 捌、結論

- 一、由恆溫試驗可知，在一小時之內共散熱  $3.1^{\circ}\text{C}$ ，平均每分鐘下降  $0.052^{\circ}\text{C}$ ，故恆溫裝置效果良好。
- 二、酸鹼滴定試驗，由於指示劑顏色變化判斷不易，故以熱譜圖尋找當量點，且準確度高達 95.49% 以上。
- 三、由熱-電壓試驗可知，溫度與導電性成正比，因此放熱明顯之反應，導電性變化大，不適合以導電性變化尋找當量點。
- 四、低濃度(0.1M)之弱酸弱鹼滴定，由於溫度上升不明顯( $22.0\sim 22.4^{\circ}\text{C}$ )無法以熱譜圖預測當量點，但可由導電性變化求得，且準確度高達 98.8%。
- 五、將熱譜圖應用於  $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$  滴定  $\text{KMnO}_{4(aq)}$  之氧化還原滴定反應，成功的計算出市售  $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$  之濃度，且誤差為 2.86%。
- 六、沉澱滴定通常無適當指示劑，本研究不但以熱譜圖找出  $\text{HCl}_{(aq)}$  滴定  $\text{AgNO}_{3(aq)}$  之濃度，誤差為 5.00%，而產率為 92.31%。
- 七、本研究成功的以熱譜圖找出酸鹼、氧化還原及沉澱滴定之當量點，若能改進實驗設備，相信未來可以應用於更多的放熱反應。

## 玖、參考資料及其他

- 一、楊永華、張麗英、羅世焜、何金錫 基礎化學 修定二版五刷 三民書局 第二章 自然界的物質 2-2.2 液態空氣 P.29 九十四年八月
- 二、黃長司、黃裕芳、鍾崇燊 物質科學化學篇(下冊) 康熙圖書網路 第八章 8.4 常用的酸鹼指示劑 P.47 九十三年八月
- 三、溫度感測器 <http://elearning.stut.edu.tw/teach/sensor/temperature.htm>
- 四、淺談 pH 計 <http://www.niea.gov.tw/analysis/publish/month/47/47th3-1.htm>  
上偉通信資訊服務網 <http://www.sunwe.com.tw/lutron244.htm>
- 五、王萬拱、朱穗君、李玉英、林耀堅、邱瑞宇、邱春惠、黃武章 化學實驗 修定二版 高立圖書 第 24 章 滴定曲線繪製 P.215 九十四年 9 月 10 日
- 六、陳竹亭 化學(上冊) A 版二刷 泰宇出版社 第五章 水溶液中的酸鹼鹽平衡反應 5-3.3 弱酸的滴定 P.135 九十四年七月
- 七、楊永華、張麗英、羅世焜、何金錫 基礎化學 修定二版五刷 三民書局 第三章 物質的形成及其變化 3-3.3 分子化合物水溶液的性質 P.60、P.61 九十四年八月
- 八、黃長司、黃裕芳、鍾崇燊 物質科學化學篇(下冊) 康熙圖書網路 第九章 氧化還原反應 9.5 氧化還原滴定 P.81 九十三年八月
- 九、染化資訊網 <http://www.dfmg.com.tw/text/tb00-2k.htm>
- 十、楊永華、張麗英、羅世焜、何金錫 基礎化學 修定二版五刷 三民書局 附錄 2 鹽類在水中之溶解度 P.147 九十四年八月
- 十一、H. J. V. Tyrrell and A. E. Beezer, Thermometric Titrimetry, Chapman and Hall, London, 1968.
- 十二、陳竹亭 化學(上冊) A 版二刷 泰宇出版社 第五章 水溶液中的酸鹼鹽平衡反應 5-1.1 弱酸水溶液 P.120、P.121 九十四年七月
- 十三、曾國輝 酸鹼化學 再版 建宏出版社 第一章 水溶液內的酸鹼平衡 P.51~P.55 九十一年二月
- 十四、黃長司、黃裕芳、鍾崇燊 物質科學化學篇(下冊) 修定一版 康熙圖書網路 第八章 酸與鹼 8.3.1 水的解離常數和  $K_w$  P.44 九十三年八月
- 十五、黃長司、黃裕芳、鍾崇燊 物質科學化學篇(下冊) 修定一版 康熙圖書網路 第十章 非金屬元素及其化合物 10.4.2 硫酸 P.106~107 九十三年八月
- 十六、林春輝 新訂學生科學辭典 再版 光復書局 化學篇 水與溶液 自然水 氣體之溶解度 P.498 六十九年七月
- 十七、資訊教育軟體與教材資源中心  
[http://content.edu.tw/senior/chemistry/tp\\_sc/tag.4.14.4.html](http://content.edu.tw/senior/chemistry/tp_sc/tag.4.14.4.html)
- 十八、黃長司、黃裕芳、鍾崇燊 化學(上冊) 修定二版 康熙圖書網路股份有限公司 第五章 水溶液中的平衡 5.4 緩衝溶液 P.152~P.153 九十二年八月
- 十九、翁春和 化學(下冊) 初版 南一書局 附錄三 半反應之標準還原電位 (298K 水中) P.147~P.149 九十一年二月
- 二十、中學化學示範實驗  
<http://pckchem.ncue.edu.tw/laboratory/chemdemo/84/8424035/2.htm>
- 二十一、陳竹亭 化學(上冊) A 版二刷 泰宇出版社 第四章 化學平衡 4-3 平衡的移動-勒沙特列原理 P.101 九十四年七月

【評語】 040201 溫度滴定

本研究應用溫度量測取代酸鹼滴定之指示劑，決定當量中點，其創意頗佳，與教材的延伸性相切合，並且獲得之結果準確性高，為一優異之作品。唯溫度量測的應用範圍較窄，即使酸鹼反應中，使用之反應物的濃度須高達 1M，不然靈敏度不夠，對於一些於放熱不明顯的反應，則本方法可能不能適用，建議另尋找量測帶電粒子的量測方法作為互補之實驗。