

酸鹼

沈威宇

2025 年 1 月 14 日

目錄

第一節 酸鹼	1
一、 酸鹼學說	1
(一) 拉瓦節 (Antoine Lavoisier)	1
(二) 戴維 (Humphry Davy)	1
(三) 李比希 (Justus von Liebig)	1
(四) 阿瑞尼斯 (Svante Arrhenius) 的酸鹼電離論/電離說/阿瑞尼斯酸鹼學說 (Arrhenius acid-base theory)	1
(五) 布侖斯惕 (Johannes Nicolaus Brønsted) 與洛瑞 (Thomas Martin Lowry) 的酸鹼質子理論/布侖斯惕-洛瑞酸鹼理論/布-洛酸鹼學說 (Brønsted-Lowry acid-base theory) /質子說/共軛酸鹼對學說	1
(六) 路易斯 (Gilbert N. Lewis) 的路易斯酸鹼理論 (Lewis acid-base theory)	1
二、 酸通性	1
三、 鹼通性	1
四、 酸的命名	2
五、 鹼的命名	2
六、 酸鹼的分類	2
七、 水合氫離子 (Hydronium)	2
八、 布-洛酸鹼	2
(一) 共軛酸鹼對	2
(二) 兩性 (Amphoteric) 物質	3
九、 強弱電解質特性	3
十、 酸鹼強弱	3
(一) 定義	3
(二) 酸強度 (Acid strength) 排名	4
(三) 鹼強度 (Base strength) 排名	5
十一、 解離常數	6
(一) 酸解離常數	6
(二) 多元酸解離常數	6
(三) 常見酸之酸解離常數	6
(四) 鹼解離常數	7
(五) 多元鹼解離常數	7

(六) 常見酸之鹼解離常數	7
十二、 水的離子積 (Ion product of water)	7
(一) 水的解離反應	7
(二) 水的離子積	8
(三) pH 值、pOH 值、 pK_w 值	8
(四) 酸度	8
(五) 共軛酸鹼對之解離常數關係	8
(六) 阿瑞尼斯酸鹼	8
十三、 鹽類的分類與命名	8
(一) 正鹽	8
(二) 酸式鹽	8
(三) 鹼式鹽	9
(四) 複鹽	9
(五) 錯鹽	9
十四、 鹽類水溶液的酸鹼性	9
(一) 正鹽	9
(二) 酸式鹽	9
(三) 鹼式鹽	10
(四) 複鹽	10
(五) 錯鹽	10
(六) 常見離子的酸鹼性	10
十五、 緩衝溶液 (Buffer solution)	10
(一) 酸型緩衝溶液	10
(二) 鹼型緩衝溶液	11
(三) 緩衝能力 (Buffer capacity)	11
(四) 舉例	11
十六、 滴定 (Titration)	11
十七、 酸鹼滴定 (Acid-base titration)	12
(一) 中性點	12
(二) 莫耳中和熱 (molar heat of neutralization)	12
(三) 鄰苯二甲酸氫鉀標定鹼液	12
(四) 酸鹼滴定實驗	12

(五) 強弱酸鹼滴定比較	13
十八、 常見物質與反應	13
(一) 溶於水為酸反應	13
(二) 溶於水為鹼反應	14
(三) 其他	14
十九、 酸鹼指示劑 (Acid-base indicator)	14
(一) 常見酸鹼指示劑	15
(二) 廣用指試劑/通用指示劑 (Universal Indicator)	15
(三) pH 計 (pH meter) /酸鹼測計	15

第一節 酸鹼

一、 酸鹼學說

(一) 拉瓦節 (Antoine Lavoisier)

氧是酸中不可或缺的元素。

(二) 戴維 (Humphry Davy)

氫是酸中不可或缺的元素。

(三) 李比希 (Justus von Liebig)

只有物質中的氫容易被金屬置換的含氫化合物才是酸性化合物。

(四) 阿瑞尼斯 (Svante Arrhenius) 的酸鹼電離論/電離說/阿瑞尼斯酸鹼學說 (Arrhenius acid-base theory)

凡是在水中解離出 H^+ 的化合物為阿瑞尼斯酸，凡是在水中解離出 OH^- 的化合物為阿瑞尼斯鹼，酸鹼中和為酸 + 鹼 \longrightarrow 鹽 + 水，僅適用於水溶液。酸解離常數愈大酸性愈強，鹼解離常數愈大鹼性愈強。

(五) 布侖斯惕 (Johannes Nicolaus Brønsted) 與洛瑞 (Thomas Martin Lowry) 的酸鹼質子理論/布侖斯惕-洛瑞酸鹼理論/布-洛酸鹼學說 (Brønsted-Lowry acid-base theory) /質子說/共軛酸鹼對學說

凡是可以釋放質子的分子或離子（質子予體）為布-洛酸，凡是能接受質子的分子或離子（質子受體）為布-洛鹼，酸鹼中和為質子轉移，不限於水溶液。釋出質子之能力愈大酸性愈強，接受質子之能力愈大鹼性愈強。

(六) 路易斯 (Gilbert N. Lewis) 的路易斯酸鹼理論 (Lewis acid-base theory)

凡是具有空軌道且軌道能夠接受來自路易斯鹼的電子對以形成路易斯加合物 (Lewis adduct) 的物質為路易斯酸，凡是具有非鍵結的全滿軌道且該軌道能夠配位給路易斯酸電子對以形成路易斯加合物的物質為路易斯鹼，酸鹼中和即配位共價鍵之形成，不限於水溶液亦不限於質子之轉移。

二、 酸通性

水中解離、具酸味、可與碳酸、碳酸氫鹽類反應生成二氧化碳、可與亞硫酸、硫酸氫鹽反應生成二氧化硫、可與活性大於氫的金屬產生氫氣、可與鹼中和。

三、 鹼通性

水中解離、具澀味、具滑膩感、可與酸中和。

四、 酸的命名

- 有機酸：以天干表碳數，數字表羧基數，後綴酸。
- 非含氧酸：氣相稱某化氫者，水溶液稱氫某酸。
- 含氧酸：
 - 中心原子符合其價電子數者或最為人熟知者稱某酸，硝酸、氰酸例外。
 - 中心原子氧化數較某酸高者稱過某酸、氧化數較某酸低者稱亞某酸、氧化數較亞某酸低者稱次某酸，某為主族元素者通常氧化數差二，過錳酸差一。

五、 鹼的命名

- 有機鹼：以天干表碳數，數字表胺基數，後綴胺。
- NH_3 氨。
- 含氫氧鹼：
 - 金屬符合其價電子數者或最為人熟知者稱氫氧化某。
 - 氫氧化某離子稱氫氧化某，如氫氧化亞鐵，或附其羅馬數字價數於金屬名稱後，如氫氧化鐵 (II)。

六、 酸鹼的分類

- 可解離出 n 個 H^+ 者稱 n 元（或質子）酸， $n = 1$ 者稱單元酸/單質子酸， $n > 1$ 者稱多元酸/多質子酸。
- 可解離出 n 個 OH^- 或接收 n 個質子者稱 n 元鹼， $n = 1$ 者稱單元鹼， $n > 1$ 者稱多元鹼。

七、 水合氫離子 (Hydronium)

水合氫離子 H_3O^+ ，也稱銍 jing4 離子，指氫正離子與水分子配位結合而生成的正離子，或簡寫為 H^+ 。

八、 布-洛酸鹼

(一) 共軛酸鹼對

- 某之共軛鹼 (Conjugate base) 為某失去質子所形成之物。
- 某之共軛酸 (Conjugate acid) 為某獲得質子所形成之物。
- 某與某之共軛鹼為共軛酸鹼對，某之共軛酸與某為共軛酸鹼對。
- 凡有可解離氫之物種，如有氫鍵者與阿氏酸，均可為共軛酸。
- 凡可獲得質子之物種，如陰離子與具有孤對電子之極性分子，均可為共軛鹼。
- 一共軛酸鹼對之共軛酸愈酸，之共軛鹼愈不鹼，反之亦然。

(二) 兩性 (Amphoteric) 物質

兩性物質指可作為布-洛酸亦可作為布-洛鹼之物質，其結構含有可解離之氫與可與質子結合之孤電子對。

中性時沉澱、強酸中形成水與金屬陽離子、強鹼中得一氫氧根形成可溶性錯離子者如： $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 。該等金屬，加於強酸生氫氣，加於強鹼亦生氫氣。

中性時可溶、強酸中得一質子、強鹼中失一質子者如： H_2O 、 HSO_4^- 、 HCO_3^- 、 HS^- 。

九、 強弱電解質特性

- 假設均未解離時之體積莫耳濃度 C_0 大於解離常數 K_h 的一千倍，即解離度 α 小於約百分之三時，常近似為 $\alpha^2 = C_0 K_h$ 。
- 強酸常近似為 $[\text{H}^+] = [\text{HA}^-]$ ，強鹼常近似為 $[\text{OH}^-] = [\text{B}^+]$ 。
- 弱電解質解離率-解離常數關係：弱電解質的解離常數愈大，同溫同濃度之解離率愈大。
- 同溫度，給定強電解質解離量-濃度曲線為線性。
- 同溫度，給定弱電解質，濃度愈大解離度愈小，解離度 α -濃度 C 曲線為：

$$\alpha = \frac{\sqrt{k^2 + 4kC} - k}{2C}$$

- 同溫度，給定弱電解質解離量 M -濃度 C 曲線為：

$$M = \frac{\sqrt{k^2 + 4kC} - k}{2}$$

- 溶液導電度約正比於解離量。
- 具相同離子之弱電解質同在，解離度均較單獨存在時低。

十、 酸鹼強弱

(一) 定義

- 阿瑞尼斯酸鹼理論以解離度的大小來定義酸鹼強弱，而布-洛酸鹼理論以提供與接受質子的能力大小來比較酸鹼強弱。由於在水溶液系統中解離度愈大者反應時供或受質子的能力就愈大，因此兩理論得到的酸鹼強度是一致的。
- 含氧酸一般非氫氧原子之氧化數愈大酸性愈強，但亞磷酸 > 磷酸 > 次磷酸為例外。
- 單一物種之酸鹼與強度依阿氏定義判定，化學反應中或不同物種比較依布-洛定義判定。
- 強酸：每莫耳解離質子莫耳數大於等於一。包含 HClO_4 、 HI 、 HBr 、 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 。
- 強鹼：每莫耳解離氫氧根或吸收質子莫耳數大於等於一。包含除了鋰外的鹼金屬的氫氧化物、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 。

- 弱酸：非強酸的酸。環境愈鹼，解離度愈高。如 CH_3COOH 、 H_2CO_3 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 HF （因鍵能大故不易解離）、 HClO 、 H_3PO_4 、 H_2S 、 H_2SO_3 、 HNO_2 、 HCN 。
- 弱鹼：非強鹼的鹼。環境愈酸，解離度愈高。如 NH_3 、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

(二) 酸強度 (Acid strength) 排名

表一（鹵素排名因鍵長， $\text{H}_2\text{S} < \text{HF}$ 與 $\text{H}_2\text{CO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_3$ 因電負度， $\text{H}_2\text{SO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_4$ 因氧拉電子）：

1. HClO_4
2. HI
3. HBr
4. HCl
5. H_2SO_4
6. HNO_3
7. H_3O^+
8. H_2SO_3
9. HSO_4^-
10. H_3PO_4
11. HF
12. HNO_2
13. CH_3COOH
14. H_2CO_3
15. H_2S
16. H_2PO_4^-
17. NH_4^+
18. HCN
19. HCO_3^-
20. HPO_4^{2-}
21. HS^-
22. H_2O

表二（因氧拉電子）：

1. HClO_4 過氯酸
2. HClO_3 氯酸
3. HClO_2 亞氯酸
4. HOCl 次氯酸

表三（特例）：

1. H_3PO_2
2. H_3PO_3
3. H_3PO_4

(三) 鹼強度 (Base strength) 排名

1. OH^-
2. S^{2-}
3. PO_4^{3-}
4. CO_3^{2-}
5. CN^-
6. NH_3
7. HPO_4^{2-}
8. HS^-
9. HCO_3^-
10. CH_3COO^-
11. NO_2^-
12. F^-
13. H_2PO_4^-
14. SO_4^{2-}
15. HSO_3^-
16. H_2O
17. NO_3^-
18. HSO_4^-
19. Cl^-

20. Br^-

21. I^-

22. ClO_4^-

十一、 解離常數

(一) 酸解離常數

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

是一種解離平衡常數。

(二) 多元酸解離常數

$$K_{an} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{n-}]}{[\text{HA}^{(n-1)-}]}$$

是一種解離平衡常數。

(三) 常見酸之酸解離常數

- HClO_4 、 HI 、 HBr 、 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 ：極大
- H_2SO_3 ： 1.5×10^{-2}
- HSO_4^- ： 1.2×10^{-2}
- HClO_2 ： 1.2×10^{-2}
- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ： 5.4×10^{-2}
- H_3PO_4 ： 7.5×10^{-3}
- HNO_2 ： 7.1×10^{-4}
- HF ： 6.8×10^{-4}
- H_3AsO_4 ： 2.5×10^{-4}
- HCOOH ： 1.8×10^{-4}
- $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ 乳酸： 1.4×10^{-4}
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 苯甲酸： 6.4×10^{-5}
- HC_2O_4^- ： 5.3×10^{-5}
- CH_3COOH ： 1.8×10^{-5}
- H_2CO_3 ： 4.3×10^{-7}
- HSO_3^- ： 1.0×10^{-7}

- $\text{H}_2\text{S} : 1.0 \times 10^{-7}$
- $\text{H}_2\text{PO}_4^- : 6.2 \times 10^{-8}$
- $\text{H}_2\text{AsO}_4^- : 5.6 \times 10^{-8}$
- $\text{HOCl} : 3.5 \times 10^{-8}$
- $\text{HCN} : 6.2 \times 10^{-10}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} : 1.6 \times 10^{-10}$
- $\text{HCO}_3^- : 5.6 \times 10^{-11}$
- $\text{HPO}_4^- : 4.8 \times 10^{-13}$
- $\text{HAsO}_4^- : 3.0 \times 10^{-13}$
- $\text{HS}^- : 1.2 \times 10^{-14}$

(四) 鹼解離常數

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

或

$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$

是一種解離平衡常數。

(五) 多元鹼解離常數

$$K_{bn} = \frac{[\text{BH}^{n+}][\text{OH}^-]}{[\text{B}^{(n-1)+}]}$$

或

$$K_{bn} = \frac{[\text{B}^{n+}][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}^{(n-1)+}]}$$

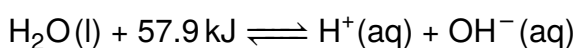
是一種解離平衡常數。

(六) 常見酸之鹼解離常數

- $\text{NH}_3 : 1.8 \times 10^{-5}$
- CH_3NH_2 甲胺： 4.4×10^{-4}
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 乙胺： 5.6×10^{-4}
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 苯胺： 3.8×10^{-10}

十二、 水的離子積 (Ion product of water)

(一) 水的解離反應



(二) 水的離子積

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

因 H_2O 可視為不變， K_w 即 H_2O 的 K_h 。僅受溫度影響，與溫度正相關， $0^\circ C$ 時 $K_w = 1.3 \times 10^{-15}$ 、 $25^\circ C$ 時 $K_w = 1 \times 10^{-14}$ 、 $60^\circ C$ 時 $K_w = 1 \times 10^{-13}$ 。

(三) pH 值、pOH 值、 pK_w 值

索任生發明，p 代表 $-\log$ 。

$$pH = -\log[H^+]$$

$$pOH = -\log[OH^-]$$

$$pK_w = -\log K_w = pH + pOH$$

(四) 酸度

$$AG = \log \left(\frac{[H^+]}{[OH^-]} \right) = pOH - pH$$

(五) 共軛酸鹼對之解離常數關係

一共軛酸鹼對之共軛酸之酸解離常數與共軛鹼之鹼解離常數之積等於 K_w 。

(六) 阿瑞尼斯酸鹼

- 酸性： $pH < pOH$ ， $AG > 1$
- 中性： $pH = pOH$ ， $AG = 1$
- 鹼性： $pH > pOH$ ， $AG < 1$

十三、 鹽類的分類與命名

單鹽：酸鹼中和時，酸的氫離子被其他陽離子取代或鹼的氫氧離子被其他陰離子取代，依其取代程度，可將單鹽分為正鹽、酸式鹽與鹼式鹽。

(一) 正鹽

酸中可游離的氫離子全部被金屬離子或銨離子取代。非含氧酸形成者稱某化某，含氧酸形成者稱某酸某。

(二) 酸式鹽

其中還有可解離的氫離子，由多質子酸與鹼反應產生。如 $NaHCO_3$ 碳酸氫鈉或酸式碳酸鈉、 $NaHSO_3$ 硫酸氫鈉或酸式硫酸鈉、 Na_2HPO_4 磷酸氫二鈉、 NaH_2PO_4 磷酸二氫鈉。

(三) 鹼式鹽

其中還有可解離的氫氧離子，由多元鹼與酸反應產生。如 $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ 氯化氫氧鈣或鹼式氯化鈣、 $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})$ 醋酸氫氧銅 (II) 或鹼式醋酸銅、 $\text{Bi}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$ 硝酸氫氧鉍、 $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ 硝酸二氫氧鉍。

(四) 複鹽

組成的陰或陽離子不只一種（不計氫、氫氧），通常由不同種鹽類混合後再結晶形成。復溶於水可解離出其成分離子。如 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 十二水合硫酸鋁鉀或明礬、 MgNH_4PO_4 硫酸銨鎂、 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 硫酸銨亞鐵。

(五) 錯鹽

含有錯離子的鹽類，屬於配位化合物，某些錯鹽與複鹽類似，其組成陽離子（通常為過渡金屬）或陰離子不只一種，但錯鹽溶於水會解離出錯離子。如 $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)(\text{s})$ 黃血鹽或亞鐵氰化鉀溶於水解離出 $4\text{K}^+ + (\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}$ 鉀離子與亞鐵氰錯離子、 $(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)\text{Cl}$ 氯化二氨銀溶於水解離出銀氨錯離子與氯離子、 Na_3AlF_6 六氟鋁酸鈉溶於水解離出六氟鋁酸錯離子與鈉離子。

十四、 鹽類水溶液的酸鹼性

(一) 正鹽

- 若陽離子會水解 (Hydrolysis) 或解離產生質子，其 K_a 為 K_w 除以原該鹼之 K_b ，如 NH_4^+ 之 K_a 為 K_w 除以 NH_3 之 K_b 。
- 若陰離子會水解或解離產生氫氧離子，其 K_b 為 K_w 除以原該酸之 K_a ，如 F^- 之 K_b 為 K_w 除以 HF 之 K_a 。
- 若陽離子的 K_a 大於陰離子的 K_b ，即陰離子之原酸之 K_a 大於陽離子之原鹼之 K_b ，或陰離子不產生氫氧離子但陽離子產生質子，水溶液為酸性，每莫耳的 $[\text{H}^+]$ 為陽離子（有多個應同計）的 K_a 減去陰離子（有多個應同計）的 K_b 。
- 若陽離子的 K_a 小於陰離子的 K_b ，即陰離子之原酸之 K_a 小於陽離子之原鹼之 K_b ，或陽離子不產生質子但陰離子產生氫氧離子，水溶液為鹼性，每莫耳的 $[\text{OH}^-]$ 為陰離子（有多個應同計）的 K_b 減去陽離子（有多個應同計）的 K_a 。
- 若陽離子的 K_a 等於陰離子的 K_b ，即陰離子之原酸之 K_a 等於陽離子之原鹼之 K_b ，或陽離子不產生質子且陰離子不產生氫氧離子，水溶液為中性。

(二) 酸式鹽

- 陽離子同正鹽。
- 陰離子之等效 K_b 等於 $\sum_{i=1}^m \prod_{j=1}^i K_{bi} - \sum_{i=1}^n \prod_{j=1}^i K_{ai}$ ，其中 m 為原（無法為共軛鹼的）共軛酸要變成該陰離子所需解離的質子數， n 為該陰離子之可解離氫離子數， K_{bi} 等於 K_w 除以 $K_{a(m-i+1)}$ ， K_{ai} 等於原共軛酸之 K_{ai+m} 。

- 酸鹼判斷同正鹽，惟陰離子之 K_b 為其等效 K_b 。
- 如 NaHSO_3 ， Na^+ 不水解， HSO_3^- 之 K_b 即 K_w 除以 H_2SO_3 之 K_{a1} ， K_a 即 H_2SO_3 之 K_{a2} ，因 $K_a > K_b$ 故呈酸性。
- 如 NaHCO_3 ， Na^+ 不水解， HCO_3^- 之 K_b 即 K_w 除以 H_2CO_3 之 K_{a1} ， K_a 即 H_2CO_3 之 K_{a2} ，因 $K_a < K_b$ 故呈鹼性。

(三) 鹼式鹽

酸式鹽之相反。

(四) 複鹽

各陽離子有（等效） K_a 者相加，各陰離子有（等效） K_b 者相加，餘同單鹽。

(五) 錯鹽

錯離子亦有解離常數，故逕用之，法同複鹽。

(六) 常見離子的酸鹼性

	陽離子	陰離子
不水解	Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2}	ClO_4^- , ClO_3^- , Cl^- , BrO_4^- , BrO_3^- , Br^- , IO_4^- , IO_3^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{+2}
產生質子	NH_4^+ , Sn^{+2} , Be^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cr^{+3} , Al^{+3} , Ga^{+3} , Mg^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+3}	略（可為共軛酸亦可為共軛鹼者）
產生氫氧離子		略（弱酸）

十五、 緩衝溶液 (Buffer solution)

由一對共軛酸鹼對同時存在組成，原理為弱酸鹼因同離子效應在不同酸鹼下解離的不同，只要外加質子莫耳數小於共軛鹼莫耳數、外加受質子莫耳數小於共軛酸莫耳數，酸鹼性即不會大幅改變。

(一) 酸型緩衝溶液

弱酸及其共軛鹼 ($\text{HA} + \text{A}^-$)

- 弱酸 + 弱酸鹽：如 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$
- 過量弱酸 + 強鹼：如過量 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$
- 過量弱酸鹽 + 強酸：如過量 $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl}$

(二) 鹼型緩衝溶液

弱鹼及其共軛酸 ($\text{BOH} + \text{B}^+$)

- 弱鹼 + 弱鹼鹽：如 $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$
- 過量弱鹼 + 強酸：如過量 $\text{NH}_3 + \text{HCl}$
- 過量弱鹼鹽 + 強鹼：如過量 $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH}$

(三) 緩衝能力 (Buffer capacity)

以一升緩衝溶液之 pH 值改變一單位所需加入之強酸或強鹼之量計。

(四) 舉例

配置上通常選用 K_a 等於其 pH 值之弱酸與其鈉鹽等莫耳數混合。

以弱酸 HA 及其鈉鹽 NaA 為例：

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

人類血液為極佳的緩衝溶液。

十六、 滴定 (Titration)

滴定是一種定量化學分析方法，用於確定溶液中已知化學物質的未知濃度。逐滴加入滴定試劑，即已知成分和濃度的標準溶液，到待測溶液中，直到達到化學反應的滴定終點。

- 當量：當量 = 試劑式量 / 單位反應所需該試劑提供的反應物的粒子數。
- 當量數：當量數 = 質量 / 當量
- 當量濃度：當量濃度 = 當量數 / 溶液公升數
- 當量點 (Equivalent point)：滴定試劑與待測試劑當量數相等之時點。
- 半當量點 (Half-equivalence point)：加入之滴定液體積為當量點時之一半之時點。
- 滴定終點 (Titration end point)：指變色或其他可測事件的發生，作為滴定的結束。

實驗流程：

- 潤洗：以滴定液潤洗滴定管。
- 標定 (如需)：標定標準溶液之濃度。因許多物質經久置其濃度及品質易改變，如氫氧化鈉會潮解及與二氧化碳反應。
- 滴定：取精確體積之待測液置於錐形瓶中，並加入指示劑 (如需)，再以標準液為滴定液 (Titrant) 滴定待測液，攪拌均勻直到達到滴定終點，紀錄所耗體積，以得待測液濃度。

十七、 酸鹼滴定 (Acid-base titration)

酸鹼中和反應為複分解反應（雙取代反應）。

(一) 中性點

酸鹼中和達中性點指 $[H^+] = [OH^-]$

(二) 莫耳中和熱 (molar heat of neutralization)

酸鹼中和後產生鹽類和一莫耳水所放出的熱。強酸與強鹼中和之莫耳中和熱必為 56.7kJ，若有一者為弱酸或弱鹼，則因解離常數與酸鹼度有關故莫耳中和熱必小於 56.7kJ。若形成沉澱，另更放熱。

(三) 鄰苯二甲酸氫鉀標定鹼液

鄰苯二甲酸氫鉀 (KHP) 為單質子酸式鹽固體，純度高、穩定性佳，不會形成水合物，常以標定鹼性標準溶液。

(四) 酸鹼滴定實驗

標定：

1. 以氫氧化鈉潤洗滴定管一到二次。
2. 精確稱取 KHP 0.2 克，倒入錐形瓶中，加入 50 毫升水，使全溶解，再加入 2-3 滴酚酞，混勻。
3. 利用漏斗將氫氧化鈉溶液緩緩加入滴定管中，讀取並記錄此時滴定管讀數至 0.01 毫升。
4. 錐形瓶置於滴定管尖口下方，一手握住錐形瓶頸，一手操作滴定管活栓，緩慢加入氫氧化鈉於錐形瓶，輕搖。反應式：鄰苯二甲酸氫鉀 + 氫氧化鈉 \longrightarrow 鄰苯二甲酸鈉鉀 + 水。
5. 直到酚酞 30 秒不褪色，紀錄刻度。
6. 重複以上，得濃度，取平均。

滴定：

1. 以分度吸量管取酸 10 毫升注入錐形瓶，再加入 2-3 滴酚酞，混勻。
2. 錐形瓶置於滴定管尖口下方，一手握住錐形瓶頸，一手操作滴定管活栓，緩慢加入氫氧化鈉於錐形瓶，輕搖。
3. 直到酚酞 30 秒不褪色，紀錄刻度。
4. 重複以上，得濃度，取平均。

常以滴定終點近似為當量點。

(五) 強弱酸鹼滴定比較

滴定曲線：

- 強酸與強鹼：起初改變較慢，而後接近中性處改變極快，其中達當量點時為中性，曲線旋轉對稱於當量點。淨反應式（忽略沉澱）： $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。
- 強鹼滴定弱酸：起初改變稍慢，隨弱酸之共軛鹼增加，形成緩衝溶液之現象，改變極慢，而後隨著共軛酸耗盡在接近當量點處改變極快，其中達當量點時為弱鹼。淨反應式：弱酸之共軛酸形式（如 CH_3COOH ）（aq）+ $\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow$ 弱酸根離子（共軛鹼）（如 CH_3COO^- ）（aq）+ $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。
- 強酸滴定弱鹼：起初改變稍慢，隨弱鹼之共軛酸增加，形成緩衝溶液之現象，改變極慢，而後隨著共軛鹼耗盡在接近當量點處改變極快，其中達當量點時為弱酸。淨反應式： $\text{H}^+(\text{aq}) +$ 弱鹼之共軛鹼形式（如 NH_3 ）（aq） \longrightarrow 弱鹼根離子（共軛酸）（如 NH_4^+ ）（aq）+ $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。

令滴定液初當量濃度 C_t 、當量點時已加入體積 V_E ，待測液初當量濃度 C_l 、體積 V_l ，當量點時生成之鹽類（離子或沉澱等）當量濃度（以其式量除單位反應產生該產物之粒子數為當量） C_s ，半當量點時待測液提供之反應物（待測液為酸則為質子，待測液為鹼則為氫氧根離子）當量濃度 R_H ，待測液之解離平衡常數 K_l ，滴定时發生之反應之平衡常數之倒數（即水的解離常數） K_w ，當量點時待測液之共軛酸/鹼之濃度 C_s ，當量點時待測液提供之反應物當量濃度 R_E ：

- 任意滴定：

$$V_E = \frac{C_l V_l}{C_t}$$

- 強酸與強鹼：

$$R_H = \frac{C_l V_l}{2V_l + V_E}$$

$$R_E = \sqrt{K_w}$$

- 強鹼滴定弱酸或強酸滴定弱鹼：

$$R_H = K_l$$

$$C_s = \frac{C_l V_l}{V_l + V_E}$$

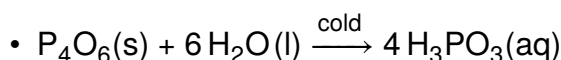
$$\frac{\left(\frac{K_w}{R_E}\right)^2}{C_s} = \frac{K_w}{K_l}$$

$$\frac{K_w}{R_E} = \sqrt{C_s \frac{K_w}{K_l}} = \sqrt{\frac{C_l V_l}{V_l + V_E} \frac{K_w}{K_l}}$$

$$R_E = \sqrt{\frac{K_w K_l}{C_s}} = \sqrt{\frac{V_l + V_E}{C_l V_l} K_w K_l}$$

十八、 常見物質與反應

(一) 溶於水為酸反應



- $\text{P}_4\text{O}_6(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \xrightarrow{\text{hot}} 3 \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) + \text{PH}_3(\text{g})$
- $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 4 \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$
- $3 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longleftrightarrow 2 \text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{NO}(\text{g})$
- $\text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$
- $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$

(二) 溶於水為鹼反應

- $\text{NaH}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{NaOH}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
- $\text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{NaOH}(\text{aq})$

(三) 其他

- 18M 硫酸水溶液重量百分濃度 98% 密度 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ ，純硫酸密度 $1.84\text{g}/\text{cm}^3$ 。
- 濃硝酸加銅： $\text{Cu} + 4 \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}_2$
- 稀硝酸加銅： $3 \text{Cu} + 8 \text{HNO}_3 \longrightarrow 3 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}$

十九、 酸鹼指示劑 (Acid-base indicator)

酸鹼指示劑本身為有機弱酸或有機弱鹼色素，與其共軛鹼或共軛酸顏色不同，可與氫離子結合或與氫氧根離子結合（或失去氫離子），轉化成相應的酸式或鹼式，顯示不同色澤。若變色範圍（pH 值）為 x 到 y ，小於等於 x 為酸式顏色，大於等於 y 為鹼式顏色， x 、 y 之間為兩者混合之顏色，且愈接近 x 者顏色愈接近酸式顏色、愈接近 y 者顏色愈接近鹼式顏色。

(一) 常見酸鹼指示劑

指示劑名稱	酸性顏色	鹼性顏色	變色範圍 (pH)
石蕊 (Litmus)	紅色	藍色	4.5-8.3
酚酞 (Phenolphthalein)	無色	紅色	8.3 10.0
酚紅 (Phenol Red)	黃色	品紅色	6.8 8.2
百里酚藍 (Thymol blue) 第一變色範圍	紅色	黃色	1.2 2.8
百里酚藍 (Thymol blue) 第二變色範圍	黃色	藍色	8.0 9.6
溴酚藍 (Bromophenol Blue)	黃色	藍色	3.0 4.6
溴百里酚藍/溴瑞香草酚藍 (Bromothymol Blue, BTB)	黃色	藍色	6.0 7.6
甲基紅 (Methyl Red)	紅色	黃色	4.4 6.2
甲基橙 (Methyl Orange)	紅色	黃色	3.1 4.4
甲基黃 (Methyl Yellow)	紅色	黃色	2.9 4.0
結晶 (甲基) 紫 (Crystal Violet, Methyl Violet 10B)	黃色	紫色	-1.0 2.0
甲酚紅 (Cresol Red)	黃色	品紅色	7.2 8.8
溴甲酚綠 (Bromocresol Green, BCG)	黃色	藍色	3.8 5.4
溴甲酚紫 (Bromocresol Purple, BCP)	黃色	洋紅色	5.2 6.8
剛果紅 (Congo Red)	藍色	紅色	3.0 5.2
中性紅 (Neutral Red)	紅色	黃色	6.8 8.0
孔雀綠 (Malachite Green) 第一變色範圍	黃色	綠色	0.2 1.8
孔雀綠 (Malachite Green) 第二變色範圍	綠色	無色	11.5 13.2

(二) 廣用指試劑/通用指示劑 (Universal Indicator)

酸鹼指示成分包含酚酞、甲基紅、甲基橙、溴百里酚藍與百里酚藍，可測量 pH 值 1.2 至 10.0，自酸至鹼呈紅色至紫色頻率波長漸短，pH=7 時約為黃色。

(三) pH 計 (pH meter) /酸鹼測計

測量待測液電極和參考電極之間的電位差得到 pH 值，精確度高，需校正。