

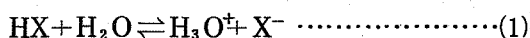
共軛酸－鹼圖

林淑蓉 譯

臺灣省立善化高級中學

一般學生常對酸－鹼化學感到困擾，在教學上，我發現「共軛酸－鹼圖」是克服問題的有效工具，圖表中建立了共軛關係骨架且敘述酸、鹼強度之比較，學生可利用此圖預測質子的轉移程度及方向。

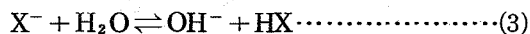
先從布忍斯特 (Bronsted) 定義「酸乃質子予體」開始，在水溶液中酸 (HX) 將質子轉移到水 (參考鹼)



酸度的測量可由解離常數 (K_a) 獲得

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} \quad [\text{定義 } \text{p}K_a = -\log K_a] \cdots \cdots (2)$$

由其逆反應觀之，則 X^- 可視為布忍斯特鹼。 X^- 稱為 HX 的共軛鹼，鹼強度的測量由其從水獲得質子的能力來看，此時水為參考酸。



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HX}]}{[\text{X}^-]} \quad [\text{定義 } \text{p}K_b = -\log K_b] \cdots \cdots (4)$$

對特定的酸和其共軛鹼而言，可簡化為

$$K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad (25^\circ\text{C}) \cdots \cdots (5)$$

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14.0$$

因此，酸的 $\text{p}K_a$ 和共軛鹼的 $\text{p}K_b$ 並非獨立；當 $\text{p}K_a$ 降低時， $\text{p}K_b$ 增加，即當酸變強時，

其共軛鹼鹼性變弱。

一、圖的建立及特徵

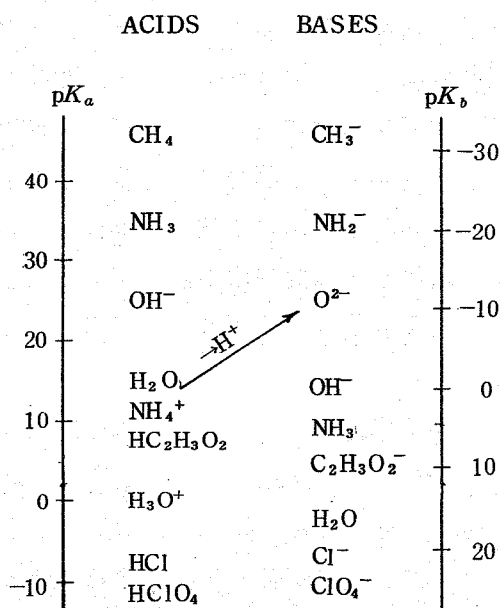
在共軛酸—鹼圖中，酸以垂直的 pK_a 標示（見圖一），刻度寫在圖的左邊， pK_a 由上而下減小，因此圖中由上而下，酸性增強。當酸位置固定後，其共軛鹼標示於右邊，若 pK_a 值確定，則利用(5)式，可得 pK_b 之值，因此 pK_b 值的刻度由上而下漸增，鹼性強度隨之下降。

特別說明此圖中水在左、右兩邊刻度的位置，因水是兩性物質，其反應為：



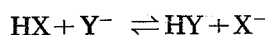
由水的自解離及 K_a, K_b 定義，計算水的 pK_a 及 pK_b ， $pK_a = pK_b = 14$ 將水的刻度放入圖中適當位置。

學生若了解分子構造影響酸、鹼強度的原因，即可判斷圖中的傾向，如圖一中，酸性強弱： $H_2O > NH_3 > CH_4$ 。此傾向可由中心原子的電負度預測；另 $H_3O^+ > H_2O > OH^-$ 為電荷效果所影響質子給予的能力。多質子酸解離質子的能力漸次降低； pK_a 值每失去一個質子升高若干單位，在圖中找出分子構造和酸、鹼強度之關係。



圖一 簡單共軛酸—鹼圖。對角線說明酸易於將質子給予圖中較高位置的鹼。

酸鹼圖主要用途之一為預測任何酸、鹼反應的程度，一般反應



平衡常數

$$K_{eq} = \frac{[HY][X^-]}{[HX][Y^-]}$$

依定義：若 $K_{eq} > 1$ ，則 H^+ 由 HX 至 Y^- 。為求 K_{eq} 值，定 $K_a(HX)$ 和 $K_a(HY)$ ，為二種酸的解離常數，則

$$K_{eq} = \frac{K_a [HX]}{K_a [HY]}$$

取對數

$$\log K_{eq} = pK_a (HY) - pK_a (HX)$$

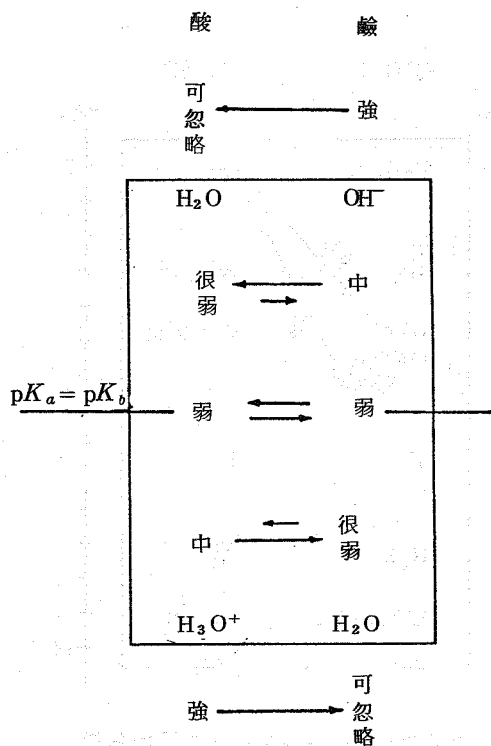
若 $K_{eq} > 0$ ，即 $pK_a (HY) > pK_a (HX)$ 則質子轉移較為有利。在酸鹼圖中若 Y^- 在鹼端的位置高於 HX 在酸端位置，則質子由 HX 至 Y^- ；換句話說：即由酸至鹼的斜率為正，有利質子的轉移。圖一中，箭號所指示的對角線方向即為質子轉移的有利方向。

讓我們利用上述結論來預測水溶液中不同酸的情形，例一： HCl 為強酸接近圖的底端，比鹼端的水更低，故 HCl 在水中，將其質子完全轉移給水即形成氫離子 (H_3O^+)。因此強酸在水中皆以 H_3O^+ 存在，此稱“平準”(leveled)原則。例二： $HC_2H_3O_2$ 為弱酸，因其位置比水高，所以質子轉移僅到某一程度。在酸列的頂端為 CH_4 , NH_3 , OH^- 一般不歸列為酸；因為此三者高出水甚多，故實際不釋放質子給水。圖上質子易向上放出(↗)，同時也可用於水溶液中鹼性的預測。非常強的鹼如 CH_3^- , NH_2^- 和 O^{2-} 完全接受水中的質子，因此在水中皆“平準”為 OH^- 。弱鹼如 NH_3 ，因 H_2O 在其位置之上，故所接受的質子僅輕微程度。最後 Cl^- , ClO_4^- 為相當弱的鹼，因此在水中不扮演鹼的角色。

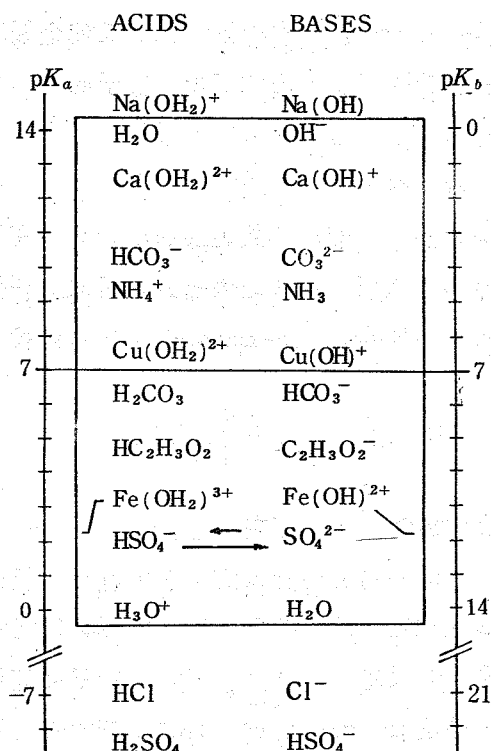
圖二概敘“平準”原理將圖分成強、中、弱、很弱和可忽略等區。箭頭為反應進行方向，因此單向反應（在頂端或底端）說明強酸和強鹼在水中為不可逆；雙向反應說明反應達平衡的程度。箭號的相對長度很重要。例如中度酸 (HSO_4^-) 和其很弱的共軛鹼 (SO_4^{2-}) 等量混合，淨反應為 $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$ 。一條水平線在 $pK_a = pK_b$ 時，平分此圖（此線較方便參考，因為此時酸性和鹼性程度相當）。最後，圖二用水形成一“平衡箱”(equilibrium box)，所有物種在此箱中與其共軛鹼大約相稱，水是使它們呈現酸或鹼性的溶劑。

利用酸—鹼圖可預測鹽類在水中因水解所呈的酸、鹼性。例 $NH_4Cl_{(aq)}$ 呈酸性，因 NH_4^+ 為弱酸而 Cl^- 為可忽略的鹼（圖二、三）。 $NaHSO_{4(aq)}$ 較複雜，因其陰離子為兩性。注意， HSO_4^- 為中度酸但為可忽略的鹼；我們可自信 $NaHSO_{4(aq)}$ 為酸性。 $NH_4HCO_{3(aq)}$ 仍需小心分析，因 NH_4^+ 為弱酸， HCO_3^- 為弱鹼，為決定何者優先？我們測量二者到 $pK_a = pK_b$ 的距離， NH_4^+ 較 HCO_3^- 離此線較遠，因此 $NH_4HCO_{3(aq)}$ 呈鹼性。

若是陰、陽離子皆落在“平衡箱”中，則可實際求出鹽溶液的 pH 值。在這一類溶



圖二 共軛酸 - 鹼圖的特徵包括水的平衡箱及 $pK_a = pK_b$ 線。



圖三 預測鹽類水溶液之酸鹼性。

液中， $[H_3O^+]$ 的值大約與濃度無關。

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{K_b}}$$

K_a : 陽離子解離常數

K_b : 陰離子解離常數

即

$$pH = \frac{pK_a - pK_b}{2} + 7.0$$

依此公式， $NH_4HCO_3(aq)$ 的 $pH = 7.81$

二、金屬離子、緩衝溶液和 pH 滴定

一般金屬離子的水解視為特殊質子的授予，而質子來自於縛於金屬離子的水，例鈣

水合離子的解離為 $Ca(OH_2)^{2+} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ca(OH)^+$ $pK_a = 12.6$

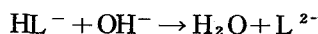
則 Ca^{2+} 被歸列於極弱的酸，尚有其他金屬離子展示於圖三中，由圖三得，質子給予的能力隨金屬離子電荷的增加而增強。

酸-鹼圖更有效提供設計緩衝溶液，一般緩衝溶液為酸及其共軛鹼的混合物。在平衡箱中，任何一對共軛酸鹼對皆可做為緩衝溶液，依 Henderson-Hasselbalch 方程式

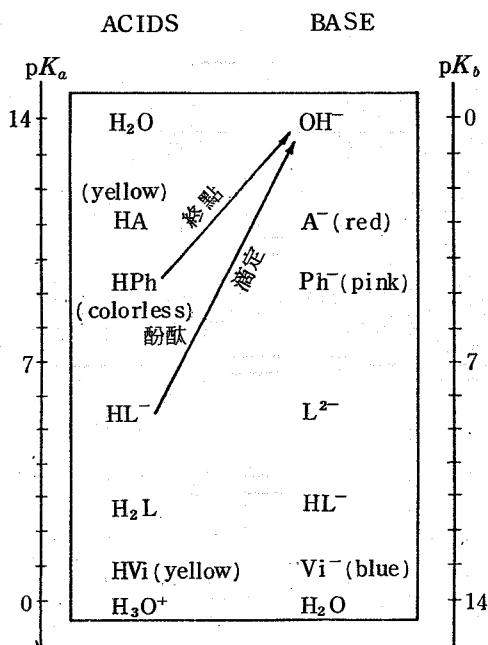
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{共軛鹼}]}{[\text{酸}]}$$

若酸和共軛鹼等量存在，則 $\text{pH} = \text{pK}_a$ 。

此圖亦有效設計滴定。考慮利用一級標準酸來標定 NaOH 溶液。酸的選擇必須能完全和 OH^- 反應。① COOH (HL⁻) 經常被使用。圖四標示 HL⁻ 酸的位置，HL⁻ 在圖中的位置較 OH^- 在鹼端為低，當 OH^- 由滴定管加入時，質子轉移完全反應。



($K_{a1} = 3.1 \times 10^{-8}$)；酸性若小於 HL^- 可能較不適當標準酸。成功的滴定還需正確的指示劑，圖四展示三種候選者：茜素黃 (HA)，酚酞 (Hph)，結晶紫 (HVi)，指示劑是一種酸或鹼與其共軛物呈現不同的顏色。在滴定過程中，本實驗的指示劑選擇必須為酸，且在 HL^- 完全消耗後才反應，HVi 的酸性比 HL^- 強， OH^- 在接受 HL^- 的質子之前，先接受 HVi 的質子，此時 HVi (黃) 變成 Vi^- (藍) 已先變色，故 HVi 指示劑不適合；而 HA 的酸性太弱，當到達當量點時，HA 並無明顯的顏色變化。因此正確的選擇為 Hph，因其為良好的折衷選擇，當滴定終點時由無色變成粉紅色，圖四中有明顯的滴定及終點指向。



圖四 氫氧化鈉水溶液滴定鄰苯二甲酸氫根 (HL^-) 之預測，箭號所指為質子轉移的方向和終點反應，指示劑的選擇為酚酞。