

pH的概念與計算

方金祥

一、概說

科學概念乃是經由人類觀察自然現象與物體間之交互作用等所得到的經驗之概括，也是科學家由實驗、探討過程中萃取出來的結晶；在自然科學課程中也有很多重要的概念，諸如原子、分子、離子、質子、中子、電子、莫耳數、氧化還原與酸鹼中和等在在都有助於我們對自然界中各式各樣的物質之了解，並能以各種科學的方法應用這些物質於日常生活中。然而科學是不斷地進步，化學概念也是隨著時代的進步而不斷的在改變，在化學課程中的酸鹼概念也是如此，隨著時代的變遷及所用之地方與參與不同之反應，而有不同之酸鹼定義。

大約在十六世紀時，巴拉西斯（Paracelsus）謂：凡具有酸味並能將某些物質溶解的稱為酸；一直到了十八世紀，波義耳（Robert Boyle）將此一概念延伸為凡能夠將某些金屬或其氧化物溶解，並使藍色石蕊試紙變成紅色者叫做酸，到了十九世紀末（1884年）由瑞典化學家阿倫尼（Svante Arrhenius）以他所創之電離說（Electrolytic dissociation theory）為基礎，提出有關溶液之電離平衡，認為在水中能生成氫離子（ H^+ ）者為酸，即酸性溶液中含有氫離子；而在水中能生成氫氧根離子（ OH^- ）者叫做鹼，亦

即鹼性溶液中含有氫氧離子。在一九二三年由丹麥的科學家布忍斯特（J. N. Brønsteol）和英國的科學家羅里（T. M. Lowry）分別提出酸與鹼的新概念，二者指出，凡在一反應中能提供質子（ H^+ ）者即為酸（proton donor），而能接受質子者即為鹼（proton acceptor）；同年美國路易士（G. N. Lewis）提出更廣泛之酸鹼概念，他指出凡在化學反應中能接受電子對（electron pair acceptor）的為酸，而能提供電子對（electron pair donor）者叫做鹼。路易士對酸鹼定義已將酸鹼關係延伸到本身不含有質子的物質，亦即不包括質子之轉移，只要在反應中能接受電子對即可謂之酸。綜合上述酸鹼定義摘要如表一。

經上列所述及之酸鹼理論創立後，化學家即以氫離子濃度或經標值（pH值）來表示一溶液的酸鹼度。pH值之測定淵源於十九世紀，由英國法拉第（M. Faraday），因研究電解過程，而導出離子概念；以及德國奈恩斯特（Hermann W. Nernst）利用電解理論導出電動勢之理論，並找出離子濃度與電位之關係——奈恩斯特方程式（Nernst equation），繼由丹麥史瑞恩生（Sørensen）導出以pH值來表示氫離子濃度。

表一 酸鹼定義

理 論	酸	鹼	例 子
阿倫尼斯理論	在溶液中能放出 H^+ 者	在溶液中能放出 OH^- 者	$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$ 酸 $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$ 鹼
布忍斯特—羅里理論	質子 (H^+) 之贈送者	質子之接受者	$HCl + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$ 酸 鹼 共軛酸 共軛鹼
路易士理論	電子對之接受者	電子對之贈送者	$H_3N: + BF_3 \rightarrow H_3N:BF_3$ 路易士 路易士 鹼 酸 $H_3N: + HOH \rightarrow NH_4^+ + OH^-$ 路易士 路易士 鹼 酸

二、pH之意義

1. 定義

pH 之概念是起始於一九〇九年丹麥的生化學家史瑞恩生 (S. P. L. Sørensen)，由他從事啤酒釀造過程中發現控制酸性之重要性之問題，他說：在此一溶液中之氫離子濃度只有每升含十萬分之一莫耳，即 $[H^+] = 0.00001$ 或 $1 \times 10^{-5} M$ ，為何不將其簡化成“pH 5”？史瑞恩生稱此 pH 值為溶液的氫離子濃度之指數，最初他將其寫成 P_H 或 pH^+ ，但後來簡化成 pH (p 是小寫而 H 是大寫)，“H”代表“氫離子”，“p”代表指數，即“Puissance”(法文)，“Potenz”(德文)或“Power”(英文)。

當史瑞恩生定義 pH 為以 10 為底之氫離子之莫耳濃度倒數之對數值，或氫離子濃度之負對數，因此 pH 值為正數。

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} = -\log [H^+] \text{ 或 } [H^+] = 10^{-pH}$$
，如當 $[H^+]$ 為 0.01 (或 10^{-2}) M 時其 pH=2，而 $[H^+]$ 為 0.0001 (10^{-4}) M 時則

pH=4。pH 不僅與酸性成相反關係，同時 pH 與酸性亦成對數關係，故 pH 每減少一個單位，則其酸性相對增加十倍，而當 pH 降低兩個單位，則其酸性即增加一百倍。史瑞恩生當初之 pH 定義廣被當時世人所接受，但它並不完全適合所有情況，尤其當 $[H^+]$ 增加時，則氫離子之有效濃度 (α_{H^+}) 反而減小，此乃因為在高濃度之下，增加了離子間之吸引力 (interionic attraction)，因此較正確的 pH 定義為： $pH = -\log \alpha_{H^+}$ ，其中 α_{H^+} 是表示氫離子的活度 (或氫離子之有效濃度)，氫離子活度 (α_{H^+}) 為氫離子莫耳濃度 (C_{H^+} 或 $[H^+]$) 與活度係數 (f) 之乘積， $\alpha_{H^+} = f \times C_{H^+}$ ，在非常稀薄的溶液中，離子間之吸引力可以忽略，而活度係數接近於 1.00，故在稀薄溶液中 $\alpha_{H^+} = [H^+]$ ，但當濃度增加時，活度係數遠比 1 小 ($f < 1$)。

2. pH 標 (經標)

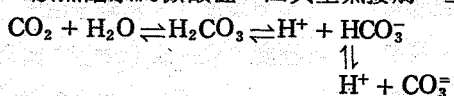
在最實用之目的中，pH (經) 標是從 0 到 14，其中點為 pH 7 表示中性，pH < 7 時表示酸性增加，而 pH > 7 時表示增加鹼性，但在濃強鹼中 pH 值可能大於 14，在濃強酸中 pH 值可能變為負值，然而 pH 標是最適用在稀溶液之酸鹼

度之表示，一些普通物質之大約 pH 值如表二所載：

表二 一些普通物質的 pH 值（在常溫 25℃ 下）

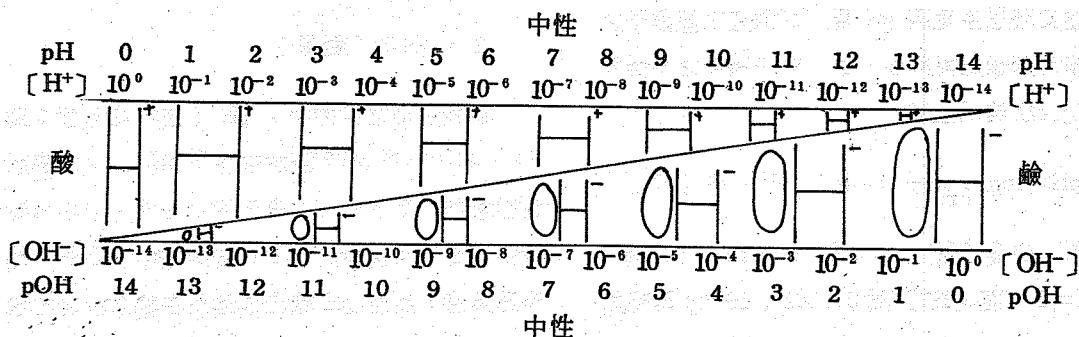
增加鹼性	14	濃灰水
	13	5 % NaOH
	12	石灰水
	11	顯像液
	10	氨水
中性	9	肥皂
	8	硼砂
	7	海水
	6	血
	5	純水 *
增加酸性	4	牛乳
	3	雨水
	2	咖啡
	1	啤酒
	0	橘子汁、番茄汁
		醋
		檸檬汁
		胃液
		5 % HCl
		蓄電池酸液

* 一般蒸餾水為微酸性，因與空氣接觸，二氧化碳溶於水中。



3、pH 與 pOH 之關係

[H⁺] 與 [OH⁻] 和 pH 與 pOH 關係之簡圖如下：



由此圖可說明一事實，即所有水溶液都含有 H^+ 和 OH^- 離子，而且此二離子必相平衡，在中性溶液中 $[H^+]$ 與 $[OH^-]$ 皆等於 $10^{-7} M$ ，但如果其中有某一離子濃度增加（或減少），則另一離子濃度即相對減少（或增加），如上圖中之斜線上任一點即可說明 $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$ 以及 $pH + pOH = 14$ 之事實。純水亦能微微解離，水之離子積常數（ $K_w = [H^+][OH^-]$ ），亦如同所有之平衡常數隨著溫度而改變， K_w 在室溫（ $25^\circ C$ ）時為 10^{-14} ，在凝固點時約為 10^{-15} ，在 $60^\circ C$ 時約為 10^{-13} ，故中性溶液在 $60^\circ C$ 時其 pH 為 6.5 而不等於 7.0，故在此溫度下 $pH + pOH = 13$ 如人體體溫約為 $37^\circ C$ 時，中性約在 $pH 6.8$ ，此時 $pH + pOH = 13.6$ 。

4、pH 值在應用上之正確觀念

(1) pH 值與一般之當量濃度、莫耳濃度不同，故 pH 值並不能代表溶液中之總酸度（Total acidity），僅能表示其活動性之氫離子之濃度或活動性之酸度。

(2) pH 值並不包括存在於分子中未解離之原子或原子團。

(3) pH 值是線性的，它所代表的是氫離子濃度之負對數，故 pH 值每增加一單位，其 $[H^+]$ 即減少 10 倍， pH 值每減少一單位，則 $[H^+]$ 增加 10 倍。

(4) 任一 pH 值並非其相鄰前後二 pH 值之平均值，如 $pH 6$ 並非為 $pH 5$ 和 $pH 7$ 之平均值。

當 $pH 5$ 時， $[H^+] = 1 \times 10^{-5} = 10 \times 10^{-6}$

$pH 6$ 時， $[H^+] = 1 \times 10^{-6}$

$pH 7$ 時， $[H^+] = 1 \times 10^{-7} = 0.1 \times 10^{-6}$

故 $pH 6 = 1 \times 10^{-6} \neq \frac{pH 5 + pH 7}{2}$

(5) pH 值略受溫度之影響，溶液中固體溶質之解離度大多隨著溫度之上升而增加，但是也有

溫度升高而解離度降低者（看反應為吸熱或放熱而定）。在測定 pH 值時，應標明測定時之溫度。

三、由 $[H^+]$ 計算 pH 值

因 $pH = -\log [H^+]$ ，或 $[H^+] = 10^{-pH}$ ，故求 pH 時只須將 $[H^+]$ 以 10 的次數來表示即可改寫成 pH ，如在 $0.001 M$ 硝酸中， $[H^+]$ 為 0.001 或 $10^{-3} M$ ，所以其 $pH = 3$ ，但假如 $[H^+] = 0.002$ 時之 pH 值為多少？當氫離子濃度並非剛好等於 10 的整數次方時，則其對數值必須利用對數表來查，一個簡單之一位對數表如表二所載：

表二 一位之對數表

數目	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\log$	0.0	0.3	0.5	0.6	0.7	0.8	0.85	0.9	0.95

pH 標上之數目並非任意選擇，而是由於存在水溶液中之 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 自然平衡的結果，即使純水為一非電解質，它也有極少百分率之解離，約有十億分之二（2 ppb），純水中約每 5×10^8 個水分子便有一個分子解離出來， $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ ，而解離出來之 H^+ 並非像游離的質子，而實際上是與水分子本身接觸，而成 H_3O^+ （銨離子）亦稱水合氫離子， $H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+$ ，故常以 $[H_3O^+]$ 表示其酸性。

解離出來的離子與未解離之水分子達成平衡，依照化學平衡定律，必須適合下列情況：

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

其中 K 是平衡常數，在 $25^\circ C$ 下，一升水重 997 克，因此在純水中水之莫耳濃度為 $997 \text{ 克} / 18 \text{ 克} / \text{莫耳}$ ，或 $55.3 M$ ，此一濃度很大，而且當溶質加到水中時，只有少量之水解離成 H^+ 及 OH^- ，故 $[H_2O]$ 仍保持一常數，因此 $[H_2O]$ 常與

平衡常數 K 合併成下式：

$$K [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \text{ 或}$$

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$$

K_w 為水之離子積常數，因而在純水之樣品，於 25°C 時之 $[\text{H}^+]$ （等於 $[\text{OH}^-]$ ）為 0.0000001 mol/l 或 $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ ，將此值代入上式方程式，便可求出 K_w

$$K_w = (1 \times 10^{-7}) (1 \times 10^{-7}) \\ = 1 \times 10^{-14}$$

此即任何水溶液在 25°C 時，無論酸或鹼溶液中都含有 H^+ 及 OH^- ，且 $[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ ，其有效莫耳濃度之乘積必等於 K_w 。

pH 中之 p 為小寫即為“負對數”之意，它亦可適用在 H^+ 以外的離子或其他之量，如 pOH 則表示 OH^- 濃度之負對數，及 $\text{p}K_w$ 表示水之離子積常數之負對數，因此上列方程式可寫成

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14$$

此一關係應可解釋 pH 標之範圍從 0 到 14， pOH 標正如同 pH 標，但 $\text{pOH} < 7$ 表鹼性， $\text{pOH} > 7$ 表酸性， $\text{pOH} = 7$ 表中性，然習慣上常用 pH 來表示酸性或鹼性。

依照上式簡表， $\log 2 = 0.3$ ，意即 $2 = 10^{0.3}$ ，假如 $[\text{H}^+] = 0.002 = 2 \times 10^{-3}$ ，故 $[\text{H}^+] = 10^{0.3} \times 10^{-3} = 10^{-2.7}$ ， $\text{pH} = 2.7$ ；當 $[\text{H}^+] = 0.0005$ 則 $\text{pH} = 3.3$ 。

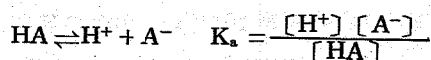
$$[\text{H}^+] = 0.0005 = 5 \times 10^{-4} \\ = 10^{0.7} \times 10^{-4} = 10^{-3.3} \\ = 10^{-\text{pH}}$$

由於 pH 係依 $[\text{H}^+]$ 而定，故在計算一溶液之 pH 值時，第一步驟即測其 $[\text{H}^+]$ ，若為單質子強酸，如 HCl 或 HNO_3 ，在水中可 100% 解離，因此其 $[\text{H}^+]$ 即等於其莫耳濃度；然大部份酸為弱酸，只有部份解離，如 0.1 M 醋酸溶液，只有 1% 解離，所以其 $[\text{H}^+] = (0.1)(0.01) = 0.001$ 或 10^{-3} M ， $\text{pH} = 3$ ，但若 0.1 M HCl

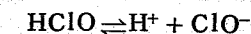
之 $\text{pH} = 1$ ，由此顯示出，若欲測一弱酸之 $[\text{H}^+]$ ，則必須注意到其解離百分率。

1、弱酸溶液 pH 之計算

一弱酸之解離百分率是隨著其濃度而改變，愈稀薄溶液解離度愈大，相同的弱酸可能在 1 M 時有 1% 解離，而在 0.01 M 時可能有 10% 解離，弱酸在水中之解離是一平衡現象，故此一系統最宜用平衡常數來陳述，以 HA 代表弱酸之一般式，則其在水中之解離方程式可寫為：



K_a 為解離常數，通常是在 25°C 下測量，可由弱酸之解離常數表查出，若當 K_a 及酸之濃度為已知，則 $[\text{H}^+]$ 便可計算出來。例如吾人要求 0.01 M 次氯酸 (HClO) 之 pH 值，首先我們必須先決定其 $[\text{H}^+]$ 。



$$(0.01 - x) \quad x \quad x$$

設 $[\text{H}^+] = x$ ，則 $[\text{ClO}^-] = x$ ，未解離之 HClO 分子之濃度為 $0.01 - x$ ，利用解離反應之平衡式

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] [\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = 3.0 \times 10^{-8} \\ = \frac{(x)(x)}{(0.01 - x)}$$

其中 x 可依方程式解出，但式中 $0.01 - x$ 項之 x 可省略，簡化後計算之（設 $x \ll 0.01$ ）

$$3.0 \times 10^{-8} = \frac{x^2}{0.01}$$

$$x^2 = 3.0 \times 10^{-10}$$

$$x = 1.7 \times 10^{-5} \text{ (兩邊開方)}$$

$$\text{即 } x = [\text{H}^+] = 1.7 \times 10^{-5}$$

$$= 10^{0.2} \times 10^{-5} = 10^{-4.8}$$

$$\therefore \text{pH} = 4.8$$

2、鹼溶液 pH 之計算

對於鹼通常較易計算其 pOH，然後再由 14 減 pOH 便可得 pH 值，如 0.01 M NaOH 之 pH，可依下列來決定：

$$[\text{OH}^-] = 0.01 = 10^{-2}$$

$$\therefore \text{pOH} = 2$$

$$\therefore \text{pOH} + \text{pH} = 14$$

$$\therefore \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2 = 12$$

又如 0.05 M KOH 溶液中

$$[\text{OH}^-] = 0.05 = 5 \times 10^{-2}$$

$$= 10^{0.7} \times 10^{-2} = 10^{-1.3}$$

$$\therefore \text{pOH} = 1.3$$

$$\therefore \text{pH} = 14 - 1.3 = 12.7$$

因強鹼（鹼金屬之氫氧化物，如 KOH，NaOH 等）在水中能完全解離，強鹼中 $[\text{OH}^-]$ 直接等於其莫耳濃度，故其 pOH 及 pH 較易求得。但弱鹼則如同弱酸，只有部份解離，弱鹼之 $[\text{OH}^-]$ 通常是由其解離常數 K_b 來計算，如 0.005 M NH_3 溶液 ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$) 之 pH，可由下式來決定：



$$(0.005 - x) \quad x \quad x$$

$$\text{設 } [\text{OH}^-] = x$$

$$\text{則 } K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{0.005 - x}$$

若將 0.005 - x 項中之 x 省略，則可簡化成

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{5 \times 10^{-3}}$$

$$x^2 = 9.0 \times 10^{-8}$$

$$x = 3.0 \times 10^{-4}$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = 3.0 \times 10^{-4}$$

$$= 10^{0.5} \times 10^{-4} = 10^{-3.5}$$

$$\therefore \text{pOH} = 3.5$$

$$\text{因此 pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3.5 = 10.5$$

3、鹽類溶液 pH 之計算

鹽類是由強酸與強鹼中和而成，如氯化鈉 (NaCl)、硝酸鉀 (KNO_3)，其溶液之 pH 在所有的濃度下皆為 7，但是若由強酸與弱鹼中和而成的鹽類，如氯化銨 (NH_4Cl)，其溶液為微酸性，而由弱酸與強鹼中和而成的鹽類，如醋酸鈉 ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$)，其溶液為微鹼性，諸如此類鹽類可看作是相當於一種弱酸或弱鹼；事實上，一種弱鹼之鹽類是該鹼之共軛酸，而弱酸之鹽類是該酸之共軛鹼。例如計算 0.1 M 亞硝酸鈉 (N NaNO_2) 溶液之 pH 值，因它是由強鹼 (NaOH) 與弱酸 (HNO_2) 所形成的鹽類，故該溶液為微鹼性，而在水中 NaNO_2 解離成 Na^+ 與 NO_2^- 離子，但 Na^+ 離子在水中是很穩定的，而 NO_2^- 離子則會與水起反應而產生 OH^- 離子，以致促使溶液呈鹼性， $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$ 由於 NO_2^- 乃為 HNO_2 之共軛鹼，因此此一反應相當於一弱鹼之解離，所以可用解離常數 K_b 來表示，但是 NO_2^- 之 K_b 並未列在常用之解離常數表中，然而它很容易的由 HNO_2 之 K_a (5×10^{-4}) 來求得。對任何共軛酸—鹼，水當作溶媒，其關係式如下：

$$K_a \times K_b = K_w \quad \text{或} \quad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

$$\text{因此 } \text{NO}_2^- \text{ 之 } K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{5 \times 10^{-4}}$$

$$= 0.2 \times 10^{-10} = 2 \times 10^{-11}$$

再經由平衡常數 K_b ，便可求出 $[\text{OH}^-]$ 。

$$K_b = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]}$$

$$\text{設 } x = [\text{OH}^-] = [\text{HNO}_2]$$

$$\text{則 } [\text{NO}_2^-] = (0.1 - x)$$

$$\therefore 2 \times 10^{-11} = \frac{(x)(x)}{(0.1-x)}$$

$$\text{簡化後得 } x^2 = 2 \times 10^{-12} \quad \therefore x = 1.4 \times 10^{-6}$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = x = 1.4 \times 10^{-6}$$

$$= 10^{0.1} \times 10^{-6} = 10^{-5.9}$$

$$\therefore \text{pOH} = 5.9$$

$$\text{而 } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5.9 = 8.1$$

四、結論

在許多化學實驗中，如電鍍鍍之操作過程中，需要對電鍍液作 pH 的測量與控制，因 pH 值的高低，對於某些化學反應的進行有密切的關係，除此之外，在許多化學工業上更需要小心控制 pH 值與 pH 值之測定。當我們了解上述之 pH 概念及實例之演算後，定會有助於我們對酸、鹼、鹽溶液之酸鹼度之認識與判斷，至於與 pH 有關之指示劑、緩衝溶液及 pH 如何測定，則容待以後再介紹。

五、參考資料

1 魏明通著：酸鹼與鹽 國民教育科學教學資料叢書 幼獅文化事業公司印行

2 Alyea, H. N., "Acid-Base Equilibria, pH", J. Chem. Edu., 41, A61 (1964).

3 Kolb, D.: The pH Concept. J. Chem. Educ. 56, 49 (1979).

4 Shaw, J. N.: College Chemistry 美亞出版社。

(上接第88頁)

發展及個別差異。「過程」與「成果」兼顧，接受與發現並重，強調學習興趣與良好的科學態度之培養。

(二)就實際教學情形而言，教學實況與教學目標及編輯要旨皆背道而馳。教育部所頒定之教育目標，也形同具文，失去意義了，且教學的目的與實況已大大的違背了學習理論。

由於升學主義之衝擊下，目前我國科學教育已無法正常，只為了考試而考試的填鴨子，除了為考試為升學，無所謂的「教學目標」與「教學方法」而言，甚至於在競爭之激烈程度下，不但沒有培養出學生之正確學習態度與學習方法，反而訓練了學生投機取巧、欺騙做假、應付、不踏實等壞習慣，並且也摧殘了學童之正常身心發展。加以評量試題的不當，與電腦測驗題的過份使用，已使得學生之思考、組織、創造、表達等能力的大大喪失。

總之，就學習理論而言，現今之國中及高中科學教育已經患了「目標迷失」、「學習混亂」、「因果不分」等病症，若不再加以整頓改革，前途堪憂，這是值得我們大家警惕的。

本文參考資料

- 1 林清山、「國民中學科學教育之心理基礎」。
- 2 張春興、教育心理學。
- 3 毛松霖、「自然科教學評量與命題設計」。
- 4 吳大猷、「科學教育與教學」。
- 5 教育部、「國民中學課程標準」。
- 6 沈聿溫、「改進聯考中科學部門考試匆議」。