

### 三 同離子效應

1. 勒沙特列

2. 使難溶鹽更難溶 (在  $\text{AgCl}_{(s)}$  中加  $\text{NaCl}_{(s)}$  使水中  $\text{Cl}^-$  大量析出, 使  $\text{AgCl}$  無解離)

微溶性電解質在含有和電解質共同離子的溶液中的溶解度, 較在水中為小, 這種現象稱為同離子效應 (common ion effect)。例如: 氯化銀在硝酸銀溶液或氯化鈉溶液中的溶解度, 較在水中為小。

#### 範例 7

求  $25^\circ\text{C}$  時,  $\text{AgCl}$  在純水中及在  $0.01\text{M NaCl}$  中之溶解度 (以莫耳/升表示)。  
 $\text{AgCl}$  之  $K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$ 。

【解】

	$\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	$K_{sp}$	$S$
in $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$-s \quad +s \quad +s$	$S^2 = 1.8 \times 10^{-10}$	$\sqrt{K_{sp}} = 1.341640786 \times 10^{-5}$
in $\text{NaCl}_{(aq)}$	$-s' \quad +s' \quad +s'+0.01$ ( $s' \ll 0.01$ )	$s' \times (s'+0.01)$ ↓ 可省	$s' = \frac{K_{sp}}{0.01} = 1.8 \times 10^{-8}$

#### 演練

$1.0\text{M NaCl}$  溶液  $2.0$  升能溶解  $\text{AgCl}$  若干克?

( $\text{AgCl}$   $K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$ ; 原子量:  $\text{Ag} = 108$ ,  $\text{Cl} = 35.5$ )

(A)  $1.2 \times 10^{-8}$  克 (B)  $5.2 \times 10^{-8}$  克 (C)  $2.6 \times 10^{-8}$  克 (D)  $2.4 \times 10^{-8}$  克。 【89 模】

$$\begin{aligned} \text{Cl}^2 + 0.01\alpha &= 1.8 \times 10^{-10} \\ \alpha^2 + 0.01\alpha - 1.8 \times 10^{-10} &= 0 \end{aligned}$$

$$\alpha = 1.799999976 \times 10^{-5}$$

#### 範例 8

ACDE

若  $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$  在水中之溶解度為  $S_0$ , 在  $2\text{M}$  之  $\text{NaOH}_{(aq)}$  中之溶解度為  $S_1$ , 在  $2\text{M}$  之  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_{2(aq)}$  中之溶解度為  $S_2$ 。則下列  $S_0$ 、 $S_1$  與  $S_2$  之關係, 何者正確?

(A)  $S_0 > S_1$ , 且  $S_0 > S_2$  (B)  $S_0 = S_1 = S_2$  (C)  $S_1 < S_2$  (D)  $S_0^3 = S_1$  (E)  $2S_2^2 = S_0^3$ 。

【解】

	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$K_{sp}$	
in $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$-S_0 \quad (+S_0) \quad (+2S_0)^2$	$4S_0^3$	$S_0 = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$ (A)
in $2\text{M NaOH}_{(aq)}$	$-S_1 \quad (+S_1) \quad (+2S_1)^2$ (+2)	$4S_1$	$S_1 = \frac{K_{sp}}{4}$ (B)
in $2\text{M Mg}(\text{NO}_3)_{2(aq)}$	$-S_2 \quad (+S_2) \quad (+2S_2)^2$ (+2)	$8S_2^3$	$S_2 = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{8}}$ (C)

若係較大的離子  
受同離子效應影響  
→ 更加難溶

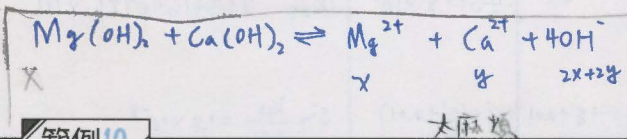
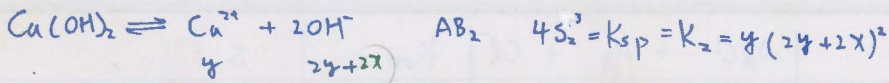
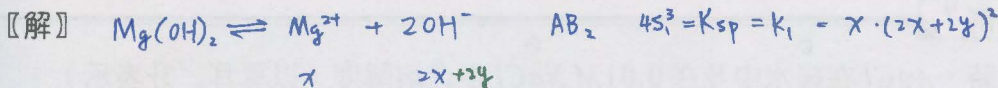
$$K_1 \cdot K_2 = K_3 = x \cdot y / (2x + y)^4$$

$$\sqrt[4]{\frac{K_1 \cdot K_2}{x \cdot y}}$$

範例 9

25°C 設  $Mg(OH)_2(s)$  之  $K_{sp}$  值為  $K_1$ ,  $Ca(OH)_2(s)$  之  $K_{sp}$  為  $K_2$ , 今同時將上述兩種氫氧化物, 溶解在純水, 而達成飽和時, 在溶液中  $[OH^-]$  為:

- (A)  $\sqrt{(K_1 + K_2) / 2}$  (B)  $\sqrt[4]{(K_1 + K_2) / 4}$  (C)  $\sqrt[3]{2(K_1 + K_2)}$  (D)  $(\sqrt[3]{K_1} + \sqrt[3]{K_2}) / 2$   
 (E)  $\sqrt[3]{(K_1 + K_2) / 2}$ 。



$K_1 + K_2 = (x + y)(2x + 2y)^2$   
 $= 4(x + y)^3$   
 $x + y = \sqrt[3]{\frac{K_1 + K_2}{4}} \Rightarrow$  所求  $2x + 2y = \sqrt[3]{2(K_1 + K_2)}$

範例 10

若  $AgCl$ 、 $AgBr$ 、 $AgI$  之  $K_{sp}$  依次為  $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$  (均在 25°C), 將  $AgCl$ 、 $AgBr$ 、 $AgI$  同時溶入水中而達成飽和溶液時, 此溶液中  $[Ag^+] = ?$

- (A)  $(K_1 K_2 K_3)^{\frac{1}{2}}$  (B)  $K_1^{\frac{1}{2}} + K_2^{\frac{1}{2}} + K_3^{\frac{1}{2}}$  (C)  $(K_1 + K_2 + K_3)^{\frac{1}{2}}$  (D)  $(K_1 + K_2 + K_3)^{-\frac{1}{2}}$   
 (E)  $(K_1^{\frac{1}{2}} + K_2^{\frac{1}{2}} + K_3^{\frac{1}{2}})^{-1}$ 。

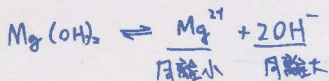
【解】 C

演練

A 已知  $Mg(OH)_2$  之  $K_{sp} = 8.9 \times 10^{-12}$ , 則在下列三種溶液中之溶解度大小為何?

(甲) 0.10M  $NaCl$  溶液中 (乙) 0.10M  $MgCl_2$  溶液中 (丙) 0.10M  $NaOH$  溶液中。

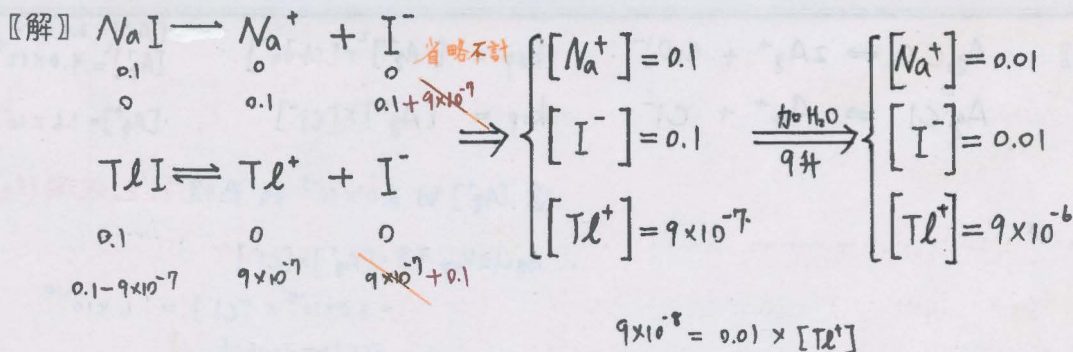
- (A) (甲) > (乙) > (丙) (B) (乙) > (丙) > (甲) (C) (甲) > (丙) > (乙) (D) (丙) > (乙) > (甲) (E) (乙) > (甲) > (丙)。



**範例 11**

在 1 升 0.1M NaI 溶液中加入 0.1 莫耳之 TlI 結晶。達平衡時，測量溶液中各離子之濃度而得  $[Tl^+] = 9.0 \times 10^{-7} M$ ,  $[Na^+] = 1.0 \times 10^{-1} M$ ,  $[I^-] = 1.0 \times 10^{-1} M$ 。若在此溶液中再加入 9 升的純水，則溶液中各離子之濃度應變為：

- (A)  $[Tl^+] = 1.0 \times 10^{-2} M$ ,  $[I^-] = 2.0 \times 10^{-2} M$ ,  $[Na^+] = 1.0 \times 10^{-2} M$
- (B)  $[Tl^+] = 9.0 \times 10^{-8} M$ ,  $[I^-] = 1.0 \times 10^{-2} M$ ,  $[Na^+] = 1.0 \times 10^{-2} M$
- (C)  $[Tl^+] = 9.0 \times 10^{-6} M$ ,  $[I^-] = 1.0 \times 10^{-2} M$ ,  $[Na^+] = 1.0 \times 10^{-2} M$
- (D)  $[Tl^+] = 9.0 \times 10^{-7} M$ ,  $[I^-] = 1.0 \times 10^{-2} M$ ,  $[Na^+] = 1.0 \times 10^{-2} M$ 。



$TlI$  之  $K_{sp} = 9 \times 10^{-7} \times 0.1 = 9 \times 10^{-8}$

**範例 12**

將 0.05g 的磷酸銀粉末加入體積都是 20mL，濃度均為 0.01M 的下列各水溶液中，試問磷酸銀在何者的溶解度最小？（ $Ag_3PO_4$  的  $K_{sp} = 3 \times 10^{-18}$ ）

- (A) NaCl (B)  $Na_3PO_4$  (C)  $AgNO_3$  (D)  $HNO_3$  (E)  $H_3PO_4$ 。 【94 聯】

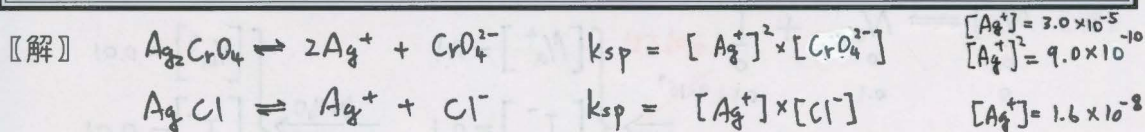


## 四 選擇性沉澱

選擇性沉澱：混合液中含多種離子，可同時對加入之離子作沉澱反應時，沉澱的順序依所需離子的濃度由小至大而先後沉澱。

### 範例13

一溶液 100mL 中含有  $Cl^-$  及  $CrO_4^{2-}$  離子，其濃度各為 0.01M，今以  $AgNO_3$  溶液（濃度 0.01M）一滴一滴加進時，首先形成的沉澱物為何物？  $AgCl$   
 ( $K_{sp}$ ,  $Ag_2CrO_4 = 9.0 \times 10^{-12}$ ,  $AgCl = 1.6 \times 10^{-10}$ )



當  $[Ag^+]$  到  $3.0 \times 10^{-5}$  時出現紅色沉澱 ( $Ag_2CrO_4$ )

$$\begin{aligned} \therefore AgCl \geq K_{sp} \text{ 不變} &= [Ag^+] \times [Cl^-] \\ &= 3.0 \times 10^{-5} \times [Cl^-] = 1.6 \times 10^{-10} \\ [Cl^-] &\geq 5.3 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

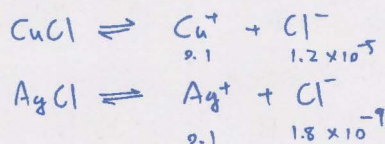
### 範例14

$CuCl$  與  $AgCl$  的溶度積分別為  $1.2 \times 10^{-6}$  與  $1.8 \times 10^{-10}$ 。某一溶液 0.10M 的  $Cu^+$  與 0.10M 的  $Ag^+$ ，若欲利用沉澱法使  $Cu^+$  與  $Ag^+$  離子分離，則平衡時  $Cl^-$  離子的理想濃度應為：

- (A)  $[Cl^-] < 1.8 \times 10^{-10}$       (B)  $1.2 \times 10^{-6} > [Cl^-] > 1.8 \times 10^{-10}$   
 (C)  $1.2 \times 10^{-5} > [Cl^-] > 1.8 \times 10^{-9}$       (D)  $[Cl^-] > 1.2 \times 10^{-5}$       【83 聯】

〔解〕

使  $AgCl$  沉  $CuCl$  不沉



$$1.2 \times 10^{-5} > [Cl^-] > 1.8 \times 10^{-9}$$

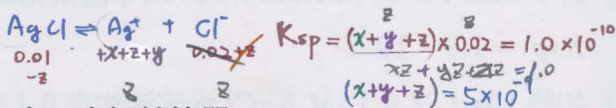
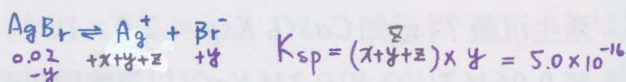
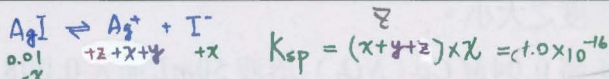
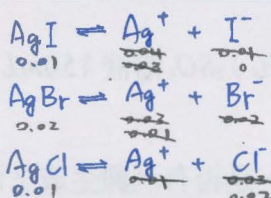
ABCDE

範例 15

已知  $AgCl$ 、 $AgBr$ 、 $AgI$   $K_{sp}$  依次為  $1.0 \times 10^{-10}$ ， $5.0 \times 10^{-16}$ ， $1.0 \times 10^{-16}$ ，今將  $1.0 \times 10^{-3}$  莫耳之  $NaI$ ， $2.0 \times 10^{-3}$  莫耳之  $NaBr$ ， $3.0 \times 10^{-3}$  莫耳之  $NaCl$  及  $4.0 \times 10^{-3}$  莫耳之  $AgNO_3$  與  $100mL$  之水混合，達平衡時有關該混合溶液的敘述何者正確？

- (A) 產生  $AgI$ 、 $AgBr$ 、 $AgCl$  三種沉澱 (B)  $[I^-] = 2.0 \times 10^{-8} M$   
 (C)  $[Br^-] = 5.0 \times 10^{-14} M$  (D)  $[Cl^-] = 2.0 \times 10^{-2} M$  (E)  $[Ag^+] = 5.0 \times 10^{-9} M$ 。

【解】



五  $K_{sp}$  與錯離子之平衡

利用複平衡法將兩方程式合併成一步，去解較簡單。

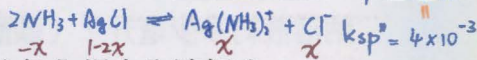
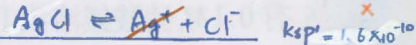
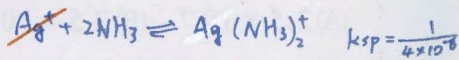
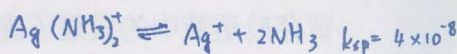
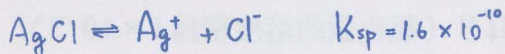
$$\begin{aligned} y &= 1.0 \times 10^{-7} \\ x &= 2.0 \times 10^{-8} \end{aligned}$$

範例 16

已知  $[Ag(NH_3)_2^+] \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$  之  $K_d = 4 \times 10^{-8}$ ，求  $AgCl(s)$  在  $1.0M NH_3$  中的溶解度？ ( $AgCl$  之  $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-10}$ )

$Ag$  與  $2NH_3$  形成  $Ag(NH_3)_2^+$

【解】



$$K_c = \frac{x^2}{(1-2x)^2} = 4 \times 10^{-3}$$

演練

- 一升溶液中需要多少莫耳  $NH_3$  始能使  $1.0 \times 10^{-3}$  莫耳的氯化銀完全溶解？
- 將  $0.1$  莫耳  $AgCl(s)$  加到  $1$  升水中，當反應： $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightleftharpoons AgCl(s)$  達平衡後，下列何者能使  $AgCl(s)$  的重量減少？

(已知  $AgCl$  的  $K_{sp} = 1.7 \times 10^{-10}$ ； $AgI$  的  $K_{sp} = 8.3 \times 10^{-17}$ )

- (A) 加入  $1$  升水 (B) 加入  $0.01$  莫耳  $AgNO_3(s)$  (C) 加入  $10$  滴濃  $NH_3(aq)$   
 (D) 加入  $0.01$  莫耳  $NaI(s)$  (E) 加入  $0.01$  莫耳  $Ag(s)$ 。

【90 聯】

## 實力的養成

1. 設某溫下， $Tl_3PO_4$ 之 $K_{sp} = k$ ，則在 $Tl_3PO_4$ 之飽和溶液中 $[Tl^+] = ?$   
 (A)  $(\frac{k}{27})^{\frac{1}{4}}$  (B)  $(27k)^{\frac{1}{4}}$  (C)  $(\frac{k}{3})^{\frac{1}{3}}$  (D)  $(3k)^{\frac{1}{4}}$ 。
2. 已知 $Cu(OH)_2$ 之溶解度為0.020莫耳/升。試計算氫氧化銅之 $K_{sp}$ 。
3.  $25^\circ C$ 時 $CdCO_3$ 、 $Ag_2CO_3$ 之 $K_{sp}$ 分別為 $5.2 \times 10^{-12}$ 、 $8.2 \times 10^{-12}$ ，試比較兩者溶解度之大小。
4. 將 $0.04M Ca(NO_3)_2$ 溶液 $50mL$ 加入 $0.008M (NH_4)_2SO_4$ 溶液 $150mL$ 中，是否可產生沉澱？[已知 $CaSO_4$   $K_{sp} = 2.6 \times 10^{-4}$ ]。
5. 將 $0.06M TlNO_3$ 和 $0.2M NaCl$ 以等體積相混合時，是否有沉澱生成？已知 $TlCl$ 之 $K_{sp} = 1.9 \times 10^{-4}$ 。
6. 如將 $10mL$ 之 $0.15M NaCl$ 水溶液加在 $0.1$ 升之 $0.1M AgNO_3$ 時，可得若干克之氯化銀？(原子量： $Ag = 107$ ， $Cl = 35$ ； $AgCl$ 之 $K_{sp} = 1.7 \times 10^{-10}$ )
7.  $25^\circ C$ 時硫酸鋇的溶解度積為 $1.00 \times 10^{-10}$ ，同溫下，硫酸鋇(鋇原子量：137)飽和溶液 $2$ 升中鋇離子的重量為：  
 (A)  $1.37 \times 10^{-3}$ 克 (B)  $2.00 \times 10^{-3}$ 克 (C)  $2.74 \times 10^{-3}$ 克 (D)  $5.48 \times 10^{-3}$ 克。
8. 將 $500$ 毫升中含有 $0.01$ 莫耳銀離子的溶液和 $500$ 毫升的 $0.10M HCl$ 溶液混合後，留存於溶液中的銀離子應有多少莫耳？(氯化銀的溶度積為 $1 \times 10^{-10}$ )  
 (A)  $2.5 \times 10^{-9}$  (B)  $2.5 \times 10^{-10}$  (C)  $1 \times 10^{-3}$  (D)  $1 \times 10^{-10}$ 。
9. 有 $0.1M$ 硝酸鎂溶液 $1000$ 毫升。如欲使其所含 $Mg^{2+}$ 之 $90\%$ 沉澱，須加 $2.0M$ 碳酸鈉溶液約多少毫升？(碳酸鎂之 $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-6}$ )  
 (A) 20 (B) 45 (C) 70 (D) 95。
10. 已知 $CaF_2$ 之溶解度為 $1.7 \times 10^{-2} g/L$ 。求 $CaF_2$ 在 $0.10M$ 之 $NaF_{(aq)}$ 中之溶解度。  
 ( $Ca = 40$ ， $F = 19$ )

11. 在常溫時，下列四種離子固體之  $K_{sp}$  爲(甲)  $BaCrO_4$  :  $2.4 \times 10^{-10}$  (乙)  $Ag_2CrO_4$  :  $9 \times 10^{-12}$  (丙)  $PbCrO_4$  :  $1.8 \times 10^{-14}$  (丁)  $Al(OH)_3$  :  $3.7 \times 10^{-15}$  ; 則四者溶解度由小而大次序爲：
- (A) 丁 > 丙 > 乙 > 甲 (B) 甲 > 丙 > 丁 > 乙 (C) 丙 > 丁 > 甲 > 乙 (D) 乙 > 丙 > 甲 > 丁 (E) 乙 > 丁 > 甲 > 丙。
12. 考慮  $AB_2(s) \rightleftharpoons A^{2+}_{(aq)} + 2B^{-}_{(aq)}$  的平衡，若在  $1.0 \times 10^{-5} M NaB_{(aq)}$  中  $AB_2$  的莫耳溶解度爲  $x$  時，下列何者爲  $AB_2$  的  $K_{sp}$  ?
- (A)  $x^3$  (B)  $x(x + 10^{-5})^2$  (C)  $4x^3$  (D)  $x(2x + 10^{-5})^2$ 。
13.  $CaCO_3$  於水中溶解度約爲 7 毫克/升。已知當碳酸鈉加入含等  $Ca^{2+}$  及  $Ba^{2+}$  濃度之溶液中時，直到 90%  $Ba^{2+}$  已被沉澱爲  $BaCO_3$  時，才有  $CaCO_3$  生成之事實，求  $BaCO_3$  之  $K_{sp}$  ? ( $CaCO_3 = 100$ )
14.  $AgCl$  之  $K_{sp} = 2.8 \times 10^{-10}$  ;  $Ag_2CrO_4$  之  $K_{sp} = 2 \times 10^{-12}$  , 今於  $0.01 M CrO_4^{2-}$  及  $0.1 M$  之  $Cl^-$  混合溶液  $100 mL$  中漸次滴入濃  $AgNO_3$  , 則第二種沉澱將生成時溶液中  $Cl^-$  有多少 ppm ? ( $Cl = 35.5$ )
- (A) 0.71 (B) 0.07 (C) 7.1 (D) 1.42。
15. 一溶液中含有  $0.01 M$  的  $NaCl$  及  $1.0 \times 10^{-4} M$   $KI$  , 如在該溶液中逐滴加入  $AgNO_3$  溶液，則：
- (1) 何者先沉澱？\_\_\_\_\_。(  $AgCl = 1.56 \times 10^{-10}$  ,  $AgI = 1.5 \times 10^{-16}$  )
- (2) 如不使產生  $AgCl$  的沉澱，溶液中  $[Ag^+]$  濃度不能超過\_\_\_\_\_  $M$  , 此時溶液中的  $[I^-]$  濃度爲\_\_\_\_\_  $M$  。
- (3) 若繼續滴加  $AgNO_3$  , 使生成  $AgCl$  沉澱，當溶液中之  $[Cl^-] = 1.0 \times 10^{-5} M$  時，溶液中之  $[I^-] =$ \_\_\_\_\_  $M$  。
16. 加  $0.01 mol AgNO_3$  於  $0.1 M Na_2CrO_4$  ,  $0.005 M NaIO_3$  的 1 升溶液中。已知  $Ag_2CrO_4$  、  $AgIO_3$  的  $K_{sp}$  依次爲  $10^{-8}$  、  $10^{-13}$  , 求平衡時，生成何種沉澱？ $[Ag^+]$  、  $[IO_3^-]$  、  $[CrO_4^{2-}]$  各若干？
17. 某  $100 mL$  溶液中含  $0.4 M Cl^-$  及  $0.4 M I^-$  ; 將此溶液與  $100 mL 0.1 M AgNO_3$  混合，達平衡時， $[Ag^+] = ?$  ( $AgCl$  、  $AgI$  之  $K_{sp}$  分別爲  $1.1 \times 10^{-10}$  、  $1 \times 10^{-16}$  )

18. 已知  $AgCl$ 、 $AgBr$ 、 $AgI$  之  $K_{sp}$  依次為  $1.5 \times 10^{-10}$ 、 $5 \times 10^{-13}$ 、 $8.3 \times 10^{-17}$ ，現有 1 升溶液，其內含  $0.1M Cl^-$ 、 $0.1M Br^-$ 、 $0.1M I^-$ ，若在此溶液中加入 0.15 莫耳  $AgNO_3$ ，則平衡時  $[Cl^-] = ?$   $[Br^-] = ?$   $[I^-] = ?$   $[Ag^+] = ?$
19. 在一  $0.004M Ag^+$  溶液中，當  $[Cl^-]$  已達  $0.001M$  時須加入多少  $NH_3$  才能防止  $AgCl$  沉澱發生？（ $AgCl$  之  $K_{sp} 1.44 \times 10^{-10}$ ，而  $Ag(NH_3)_2^+$  之解離常數  $K_d = 4 \times 10^{-8}$ ）
20.  $AX$ 、 $BX_2$ 、 $CX_3$  三種鹽類之溶度積分別為  $1.0 \times 10^{-10}$ 、 $1.0 \times 10^{-15}$ 、 $6.0 \times 10^{-21}$ ，其飽和溶液中所含  $X^-$  離子濃度分別為  $a$ 、 $b$ 、 $c$ ，則：
- (A)  $a > b > c$  (B)  $b > c > a$  (C)  $c > b > a$  (D)  $a > c > b$ 。
21. 下列各實驗中，如所加入（或通入）之試劑為過量時，何者最後沒有沉澱？
- (A) 加濃氨水於  $0.1M$  硝酸鋁水溶液 (B) 加  $NaOH$  水溶液於  $0.1M CuSO_4$  水溶液  
(C) 加  $AgI$  於  $0.1M$  氨水溶液 (D) 通  $CO_2$  於  $0.1M$  氧化鈣水溶液。
22. 有濃度  $0.1M$  的某鹼土金屬離子，能與同體積的  $0.2M$  草酸銨或  $2M$  的碳酸銨溶液作用生成白色沉澱，但加同體積的  $0.5M$  鉻酸鉀或  $1M$  硫酸銨並無沉澱產生。下列何者最可能為此離子？
- (A)  $Mg^{2+}$  (B)  $Ca^{2+}$  (C)  $Sr^{2+}$  (D)  $Ba^{2+}$ 。 【80 聯】
23.  $\begin{cases} Mg(OH)_2 \text{ 之 } K_{sp} \text{ 爲 } 8.9 \times 10^{-12} \\ Ca(OH)_2 \text{ 之 } K_{sp} \text{ 爲 } 1.3 \times 10^{-6} \end{cases}$  (原子量  $Ca = 40$ ， $Mg = 24$ ， $O = 16$ ， $H = 1$ )
- (1) 試問將各  $0.10$  克之  $Mg(OH)_2$  及  $Ca(OH)_2$  溶於  $100$  毫升之水中時， $OH^-$  之濃度為何？（答案用二位有效位數即可）
- (2) 水溶液中  $Mg^{2+}$  之濃度為何？ 【81 聯】
24. 在鉻酸銀水溶液中，可得到的最大銀離子濃度為何？
- (A)  $\sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$  (B)  $2 \times \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$  (C)  $\sqrt[3]{K_{sp}}$  (D)  $\frac{1}{2} \times \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$ 。 【82 聯】
25.  $25^\circ C$  時， $CaSO_4$  和  $Ag_2SO_4$  的  $K_{sp}$  分別為  $2.4 \times 10^{-5}$  和  $1.2 \times 10^{-5}$ ，下列敘述何者正確？
- (A)  $CaSO_4$  的溶解度為  $Ag_2SO_4$  的兩倍  
(B)  $Ag_2SO_4$  的溶解度大於  $CaSO_4$  溶解度  
(C) 將  $CaSO_4$  與  $Ag_2SO_4$  混合溶解時，兩者溶解度均與單獨溶解時相同  
(D)  $CaSO_4$  與  $Ag_2SO_4$  溶解度相等  
(E)  $Ag_2SO_4$  的莫耳溶解度為  $CaSO_4$  的  $2.9$  倍。 【83 聯】



26. 已知  $AgCl_{(s)} + 2NH_{3(aq)} \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ ,  $K_C = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2} = 2.4 \times 10^{-3}$ ,  $AgCl$  的  $K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$ ,  $NH_3$  的  $K_b = 1.6 \times 10^{-5}$ 。計算氯化銀在下列各水溶液中的溶解度 (以莫耳/升表示)。

【86 聯】

- (1) 0.5M 氯化鈉溶液。  
(2) 5.0M  $NH_3$  溶液。

27. 若  $PbCl_2$  在 0.010M  $Pb(NO_3)_2$  溶液中的溶解度為  $s$  (莫耳/升), 則  $PbCl_2$  的溶度積  $K_{sp}$  等於多少?

- (A)  $4s^3$  (B)  $0.04s^3$  (C)  $0.01s^3$  (D)  $0.04s^2 + 4s^3$ 。

【87 聯】

28. 將含鎂、鈣、鋇三種陽離子 ( $[Mg^{2+}] = [Ca^{2+}] = [Ba^{2+}] = 0.01M$ ) 的混合水溶液 10 毫升, 置於試管中, 再以下列試劑逐滴滴入試管, 作沉澱反應實驗時, 下列敘述, 何者正確?

- (A) 滴入  $Na_2SO_{4(aq)}$  (0.002M) 時,  $BaSO_{4(s)}$  最後沉澱  
(B) 滴入  $Na_2C_2O_{4(aq)}$  (0.002M) 時,  $MgC_2O_{4(s)}$  最先沉澱  
(C) 滴入  $NaOH_{(aq)}$  (0.002M) 時,  $Mg(OH)_2_{(s)}$  最先沉澱  
(D) 滴入  $Na_2CrO_{4(aq)}$  (0.002M) 時,  $BrCrO_{4(s)}$  最後沉澱。

【88 聯】

29. 將濃  $AgNO_3$  溶液慢慢滴入某一含 0.10M  $Cl^-$  及 0.10M  $CrO_4^{2-}$  之溶液中。假設體積的變化可忽略, 當達平衡時, 溶液內  $Ag^+$  的濃度為  $1.0 \times 10^{-7}M$ , 此時所得的沉澱為下列何者? ( $AgCl$  的  $K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$ ,  $Ag_2CrO_4$  的  $K_{sp} = 2.5 \times 10^{-12}$ )

- (A)  $AgCl$  (B)  $Ag_2CrO_4$  (C)  $AgCl$  與  $Ag_2CrO_4$  的混合物 (D) 無沉澱生成。

【89 聯】

• 解答 •

- 1.(D) 2.  $3.2 \times 10^{-5}$  3.  $Ag_2CO_3$  較大 4. 無沉澱 5. 有沉澱 6. 0.21 克 7.(C)  
8.(A) 9.(B) 10.  $4.2 \times 10^{-9}$  11.(E) 12.(D) 13.  $4.9 \times 10^{-10}$  14.(A)  
15.(1)  $AgI$  (2)  $1.56 \times 10^{-8}$  ( $Ag^+$ )、 $9.6 \times 10^{-9}$  ( $I^-$ ) (3)  $9.6 \times 10^{-12}$   
16.(1)  $AgIO_3$ 、 $Ag_2CrO_4$  沉澱  
(2)  $Ag^+ = 3.2 \times 10^{-4}$ 、 $IO_3^- = 3.1 \times 10^{-10}$ 、 $CrO_4^{2-} = 9.75 \times 10^{-2}$  17.  $6.7 \times 10^{-16}$   
18.  $Cl^- = 0.1M$ 、 $Br^- = 0.05M$ 、 $I^- = 8.3 \times 10^{-6}M$ 、 $Ag^+ = 1 \times 10^{-11}M$  19. 0.0415M  
20.(B) 21.(D) 22.(B) 23.(1)  $1.4 \times 10^{-2}$  (2)  $4.5 \times 10^{-8}$  24.(B) 25.(B)(E)  
26.(1)  $3.6 \times 10^{-10}M$  (2) 0.22M 27.(D) 28.(C) 29.(A)

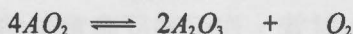
## 實力的養成 詳解

## 4-1

1. 在乙的反應中  $\Delta n = 0$ ，所以總壓、總體積、總  $\text{mol}$  數皆不增減。又質量守恆下，密度也不變。

$\therefore$  (C)(D)(F)(G) 無法判斷是否仍在反應。

2. 因物系可自兩端達平衡，故設  $4\text{mol } A_2O_3$  和  $2\text{mol } O_2$  以 2:1 之比例完全化合成  $8\text{mol } AO_2$



最初:        0             $4\text{mol}$          $4\text{mol}$

改成:         $8\text{mol}$             0            0

平衡:  $(8 - 8 \times 0.1)$      $8 \times 0.1 \times \frac{1}{2}$      $8 \times 0.1 \times \frac{1}{4}$

$= 7.2\text{mol}$          $= 0.4\text{mol}$          $= 0.2\text{mol}$

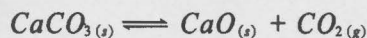
5. 利用  $Q$  來預測方向:

$$(A) Q = \frac{1^2}{1^1 \times 1^3} = 1 \quad (Q < K_c) \Rightarrow \text{向右}$$

$$(C) Q = \frac{1^2}{1^1 \times 2^3} = \frac{1}{8} \quad (Q < K_c) \Rightarrow \text{向右}$$

$$6. PV = nRT, \frac{190}{760} \times 8.2 = nRT$$

$$n = 0.025\text{mol}$$



0.1        0.15

-0.1        -0.1

0         $0.05 > 0.025$

$$\frac{0.025}{0.05} = \frac{190}{x} \quad \therefore x = 380\text{mmHg}$$

$$10. (A) K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^2[D]^2}{[A][B]}$$

但  $K$  不一定為 1  $\therefore$  (A) 錯

$$(D) \sqrt{\frac{[A][B]}{[C][D]}} = \sqrt{\frac{1}{k}} = \text{常數}$$

(E)  $A$ 、 $B$  共減少  $2\text{mol}$  時， $C$ 、 $D$  共增  $4\text{mol}$  故不等。

11. 平衡常數主要受溫度的影響，但在萃取時則與溶劑有關。

14. (A)  $\therefore$  本性、溫度、同一反應， $E_a$  相同

$$\therefore k_1 = k_2$$

$$(B) \text{係數乘 } \frac{1}{2} \quad \therefore k_1 = k_2^2$$

$$(D) \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_2^2}{k_2} = k_2 \quad (\because \text{放熱反應, } T \uparrow k_2 \downarrow)$$

(E) 但  $k_2$  不受催化劑影響。

16.  $T$  不變，則  $K$  值不變。

17. 反應時  $A$  減少  $B$ 、 $C$  增加

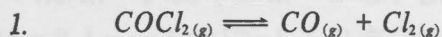
$$\Delta P_A : \Delta P_B : \Delta P_C = 2 : 1 : 1$$

因  $\Delta n = 0$  最後總壓力 ( $P_A + P_B + P_C$ ) 為固定值。

18. (C) 由實驗數據再判斷

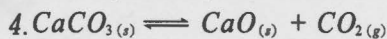
$$(E) \Delta H = E_{a\text{正}} - E_{a\text{逆}} \quad \therefore E_{a\text{逆}} = E_{a\text{正}} - \Delta H$$

## 4-2



原平衡:    4             $x$          $x$  }  $K_c$  值不變  
新平衡:    16             $y$          $y$  }

$$K_c = \frac{[CO][Cl_2]}{[COCl_2]} = \frac{x^2}{4} = \frac{y^2}{16} \quad \therefore \frac{y}{x} = 2\text{倍}$$



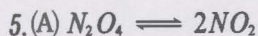
$$K_p = P_{CO_2} = 1.16\text{atm}$$

$$\therefore n_{CO_2} = \frac{P_{CO_2} \times V}{RT} = \frac{1.16 \times 10}{0.082 \times (800 + 273)} = 0.132$$

$$\frac{20}{100} = 0.2\text{mol}$$

$$0.2 - 0.132 = 0.068 \text{ (未反應)}$$

$$\frac{0.068}{0.2} = 34\%$$



$$1 - \alpha + 2\alpha \Rightarrow 1 + \alpha$$

$$\bar{M} = \frac{92}{1 + \alpha} \Rightarrow \alpha = \frac{92 - \bar{M}}{\bar{M}}$$

$$(B) K_p = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1 + \alpha}\right)}{\left(\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}\right)} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

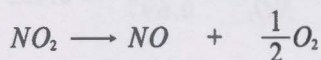
$$\Rightarrow (C) K_p = K_c (RT)^1$$

$$\Rightarrow K_c = \frac{\alpha^2}{8.2 (1 - \alpha^2)}$$

$$(D) \text{利用(B)交叉相乘 } \alpha = \frac{\sqrt{K_p}}{\sqrt{4 + K_p}}$$

$$(E) \text{利用(C)可得 } \alpha = \frac{\sqrt{8.2K_c}}{\sqrt{1 + 8.2K_c}}$$

6. (1) 定溫定壓，體積增加 17% 表示總 mol 數增加 17%。



$$\text{初: } 1 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{反: } -\alpha \quad +\alpha \quad +\frac{1}{2}\alpha$$

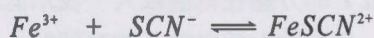
$$\text{平: } 66\% \quad 34\% \quad 17\%$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2}\alpha = 17\% \Rightarrow \alpha = 34\% \dots (1)$$

$$\Rightarrow \bar{M} = \frac{46}{1.17} = 39$$

(2) 利用  $PM = dRT$  求出  $d = 0.76$  克/升... (2)

7. 加水稀釋後先假定由右端左達平衡



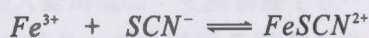
$$\text{初: } 0.05 \quad 0.1 \quad 0.05$$

$$\text{反: } +x \quad +x \quad \leftarrow \quad -x$$

$$\text{平衡: } 0.05 + x \quad 0.1 + x \quad 0.05 - x$$

可知  $[Fe^{3+}] > 0.05$

再假定  $FeSCN^{2+}$  完全分解至左端，由左端開始達平衡



$$\text{初: } 0.10 \quad 0.15 \quad 0$$

$$\text{反: } -y \quad -y \quad \Rightarrow \quad +y$$

$$\text{平衡: } (0.10 - y) \quad (0.15 - y) \quad y$$

可知  $[Fe^{3+}] < 0.1$

$\therefore 0.05 < [Fe^{3+}] < 0.1 \therefore$  選(C)才合理。

8.  $d = 3.18$

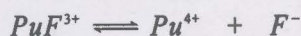
利用  $PM = dRT$  可得  $M$  平均 = 77.7

$$\frac{92}{1 + \alpha} = 77.7 \quad \alpha = 0.18 = 18\%$$

$$X_{N_2O_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} = 0.69 \quad X_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} = 0.31$$

$$K_p = \frac{(0.31)^2}{(0.69)} = 0.139$$

9.  $\therefore K$  很小，先讓  $Pu^{4+}$  完全反應至左邊開始達平衡。



$$\text{初: } 1 \times 10^{-3} \quad 0 \quad 0.20$$

$$\text{反: } -x \quad +x \quad +x$$

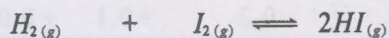
$$\text{平衡: } 1 \times 10^{-3} - x \quad x \quad 0.20 + x$$

$$\Rightarrow \frac{(0.2 + x)x}{1 \times 10^{-3} - x} = 1.6 \times 10^{-7}$$

可解出  $x = 8 \times 10^{-10} \dots$  (答)

11.  $\therefore \Delta n = 0 \therefore K_p = K_c$

$$H_2 = \left(760 \times \frac{6}{10}\right) - 190 = 266 \text{ (用法)}$$

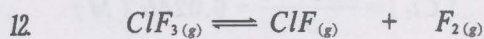


$$\text{初: } 760 \times \frac{6}{10} \quad 760 \times \frac{4}{10} \quad 0$$

$$\text{反: } -266 \quad -266 \quad +532$$

$$\text{平: } 190 \quad 38 \quad 532$$

$$K_p = \frac{(532)^2}{190 \times 38} = 39.2$$



$$\text{初: } 2.50 \quad 0 \quad 1.00$$

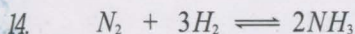
$$\text{反: } -x \quad +x \quad +x$$

$$\text{平: } 2.50 - x \quad x \quad 1.00 + x$$

$$K_p = \frac{x(1+x)}{(2.5-x)} = 8.77 \times 10^{-14}$$

$$x = 2.2 \times 10^{-13} M = [ClF]$$

$$13. K_p = \frac{\left(3 \times \frac{\alpha}{1 + \alpha}\right)^2}{3 \times \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}} = 0.2, \alpha = 0.25 = 25\%$$



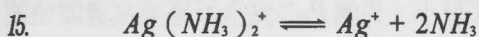
$$\text{初: } x \quad y \quad 0$$

$$\text{反: } x-2 \quad y-6 \quad 4$$

$$\Rightarrow \text{依題意} \begin{cases} (1) \frac{x+y}{(x-2)+(y-6)+4} = \frac{13}{8} \\ (2) \frac{y}{y-6} = \frac{4}{1} \end{cases}$$

$$\text{解出 } x = 2.4, y = 8$$

$$H_2 \text{ 反應消耗掉 } \frac{6}{8} = 75\%, \text{ 即轉化率。}$$



$$\text{初: } \quad 0.05 \quad 0 \quad 0$$

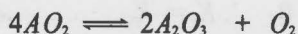
$$\text{反: } \quad -x \quad +x \quad +2x$$

$$\text{平: } \quad 0.05-x \quad x \quad 2x$$

$$\Rightarrow 6.8 \times 10^{-8} = \frac{(x)(2x)^2}{(0.05-x)}$$

$$x = 9.5 \times 10^{-4} = [Ag^+]$$

16. 先將已知條件改成  $4O_2$  的量，由左邊開始平衡



$$\text{初: } 2$$

$$\text{反: } -0.2 \quad +0.1 \quad +0.05$$

$$\text{平: } (1.8) + (0.1) + (0.05)$$

$$= 1.95 \text{ (mol)}$$

$$2 \times 10\% = 0.2 \text{ (用去)}$$

$$17. \text{ 先求 } [PCl_5]_0 = \frac{35.5/208.5}{5} = 0.0342$$

$$[Cl_2] = \frac{8.75/71}{5} = 0.0246 \text{ (M)}$$



$$\text{初: } 0.0342 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{反: } -0.0246 \quad +0.0246 \quad +0.0246$$

$$\text{平: } 0.0096 \quad 0.0246 \quad 0.0246$$

$$\therefore K_c = \frac{(0.0246)(0.0246)}{0.0096} = 6.3 \times 10^{-2}$$



設平衡時， $NO_2$  分壓為  $P \text{ atm}$ ，而  $N_2O_4$  分壓為  $1-P \text{ atm}$

$$K_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{(P_{N_2O_4})} = \frac{P^2}{1-P} = 1.6 \Rightarrow P = 0.7 \text{ atm}$$

$$PV = nRT$$

$$\Rightarrow 1 \times 24.6 = n \times 0.082 \times 300, n = 1$$

又  $V, T$  同，故  $P \propto n$

$$\Rightarrow x = \frac{n_{N_2O_4}}{n_{NO_2}} = \frac{P_{N_2O_4}}{P_{NO_2}} = \frac{0.3}{0.7} = 0.43$$

20. (1) 總壓為  $1 \text{ atm}$ ，設  $NO_2$  之分壓為  $a$ ，則  $N_2O_4$  之分壓為  $1-a$

$$K_p = \frac{a^2}{1-a} = 1.6 \text{ 得 } a = 0.697 \text{ atm}$$

(2) 分壓比 = 莫耳數比 =  $x$

$$x = \frac{N_2O_4}{NO_2} = \frac{1-0.697}{0.697} = 0.435$$

### 4-3

3. 總壓不變視為體積變大，平衡向係數大的一方移動。



$$8. (A) K_c = \frac{0.1 \times 0.1}{(1-0.2)^2} = \frac{1}{64}$$

(C)  $\Delta n = 0$ ， $K_c = K_p$  且不受  $P, V$  之影響。

11.  $P$  的分壓在低溫較大，表示低溫有利於  $P$ ，所以向右為吸熱。若體積縮小， $P$  之莫耳數減少，表向右平衡，即  $a+b > c+d$ 。

12. 同壓下， $T \uparrow [D] \downarrow$  表放熱，所以  $Q$  為正。同溫下， $P \uparrow [D] \uparrow$  表  $a+b > c+d$ 。

15. 因新平衡會向右則：(4) 壓力比一半多一些；(8)  $K_c$  不變；(10) 因總莫耳數增加，所以平均分子量會減少；(11) 體積變大則密度變小。

17. (1)  $P_1$  與  $P_2$  兩條曲線， $P_1$  達到平衡時所需時間較短，所以  $P_1 > P_2$ 。

- (2)  $P_2$ 時  $C$  的莫耳分率較高，即壓力降低，有利  $C$  的生成，即往氣體  $mol$  數較大方向移動平衡，故  $n > 1 + 2$ 。
18. (1) 平衡時： $[D]$  大小為甲  $>$  乙  $=$  丙  $>$  丁  
 $\therefore K_{甲} > K_{乙} = K_{丙} < K_{丁}$ 。
- (2) 達平衡之時間為甲最短、丁最長，即溫度為甲  $>$  乙  $=$  丙  $>$  丁。
- (3) 甲之溫度最高且  $[D]$  又最大，表吸熱反應有利。則  $Q$  值為負。
- (4) 乙丙之溫度相同，但乙稍快，推測可能有加催化劑。
19. (A) 加  $HNO_3$ ， $2H^+ + 2CrO_4^{2-} \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ ，平衡右移  
 (B) 加熱， $CO_2$  對水溶解度降低而逸去，平衡右移  
 (C) 加水，三者均稀釋，平衡往  $mol$  數較多方向移動，平衡右移  
 (D) 加入  $CaCO_3(s)$  濃度不變，固相不影響平衡  
 (E)  $3OH^- + Fe^{3+} \longrightarrow Fe(OH)_3 \downarrow$  除去  $Fe^{3+}$  平衡左移。
22. (A) 由  $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 + 熱$ ，立刻達到平衡，故  $NO_2$  之分子數少於  $CO_2$   
 (B) 溫度降低， $A$  平衡向右，分子數減少，體積  $V_A < V_B$   
 (C) 溫度升高， $A$  平衡向左，分子數 ( $NO_2$  與  $N_2O_4$  之和) 增加，體積  $V_A > V_B$   
 (D) 低溫，平衡向右，變淡。
24. 溫度不變平衡常數不變，即  $K_p = P_{CO}$ ，當容器體積減半瞬間壓力增倍，但達平衡時仍維持原來之壓力。
25. (B) 加入  $H_2$ ，平衡右移， $CO$  濃度減小  
 (D) 壓縮體積，平衡向右，但  $CO$  濃度仍因系統體積縮小，而濃度增大  
 (E) 催化劑不改變平衡狀態。
26. 同莫耳數反應產生  $H_2$  的體積應相等，但速率快慢不同。
29. (1) 由圖  $700k$  比  $600k$  時  $C\%$  高，即溫度升高有利於  $C$  生成，故  $aA + bB \rightleftharpoons cC$  為吸熱反應  
 (2) 由橫座標  $P$  愈大  $C$  產率愈高，加壓有利於  $C$  生成，所以氣體的莫耳數  $a + b > c$ ，故答案為  $A$ 。
30. (A)  $K = 0.034 M/atm$  (在水中之飽和量即溶解度)  
 (B) 在鹼性溶液中，發生酸鹼中和，可增大溶解度  
 (C) 空氣中， $CO_2$  之分壓極小，故依亨利定律，溶解度亦減少  
 (D) 氣體溶於水皆放熱反應，故升高溫度，不利於溶解， $K$  值減少  
 (E) 壓力增加，溶解度增加，但  $K$  值不變。
32. (A) 依勒沙特列原理，體積增大，平衡向左， $C$  之產量減少  
 (B) 體積縮小，各物種濃度皆增大， $Q < K_c$ ，平衡向右，直到  $Q = K_c$ ，故  $K_c$  不變 (只受本性與溫度而改變)  
 (C) 溫度升高，吸熱方向，速率增加較多，故平衡向左， $K_p$  減小  
 (D)  $K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_p = K_c (RT)^{-1}$   
 $\Rightarrow K_c = K_p \times (0.082 \times 298)$   
 $\Rightarrow K_c = K_p \times (24.436)$   
 $\Rightarrow T > 25^\circ C$  時， $K_c > K_p$ 。

## 4-4

$$3. CdCO_3 : S_1^2 = 5.2 \times 10^{-12}$$

$$\therefore S_1 = 2.3 \times 10^{-6} M$$

$$Ag_2CO_3 : 4S_2^3 = 8.2 \times 10^{-12}$$

$$\therefore S_2 = 1.3 \times 10^{-4} M$$

故溶解度： $Ag_2CO_3 > CdCO_3$

4. 初混合時  $[Ca^{2+}] = 0.04 \times \frac{50}{200} = 0.01 M$ ,

$$[SO_4^{2-}] = 0.008 \times \frac{150}{200} = 0.006 M$$

$$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 0.01 \times 0.006$$

$$= 6 \times 10^{-5} < K_{sp} = 2.6 \times 10^{-4}$$

故無沉澱析出。

5. 混合後  $[TI^+][Cl^-] = 0.03 \times 0.1$

$$= 3 \times 10^{-3} > K_{sp}$$

故有  $TlCl$  的沉澱產生。

6.  $\therefore K_{sp}$  很小

$\therefore Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$  之  $K$  很大, 故視為單向進行 (忽略  $AgCl$  之溶解度)

故產生  $1.5 \times 10^{-3} mol$  之  $AgCl$  沉澱

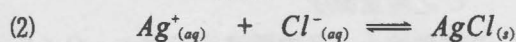
$$AgCl \text{ 之重} = 1.5 \times 10^{-3} \times (107 + 35) = 0.21 g$$

7.  $S^2 = 1.00 \times 10^{-10} \therefore S = 1.00 \times 10^{-5} M$

故 2L 溶液中含  $Ba^{2+} 2 \times 1.00 \times 10^{-5} mol$

$$\therefore Ba^{2+} \text{ 重} = 137 \times 2.0 \times 10^{-5} = 2.74 \times 10^{-3} \text{ 克}$$

8. (1)  $HCl$  有  $0.10 \times \frac{500}{1000} = 0.05 mol$



反應前	$1 \times 10^{-2}$ 莫耳	$5 \times 10^{-2}$ 莫耳	0
設完全沉澱	0	$4 \times 10^{-2}$ 莫耳	$1 \times 10^{-2}$ 莫耳
平衡後	$x$	$4 \times 10^{-2} + x$	$1 \times 10^{-2} - x$

(3)  $[Ag^+][Cl^-] = K_{sp}$

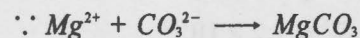
$$\frac{x}{1} \times \frac{4 \times 10^{-2}}{1} = 1 \times 10^{-10}$$

$$\therefore x = 2.5 \times 10^{-9} \text{ 莫耳。}$$

9. (1) 設須加  $x mL Na_2CO_3 (2.0 M)$

(2) 原有  $Mg^{2+} 0.1 \times 1000 = 100$  毫莫耳

欲使 90%  $Mg^{2+}$  沉澱, 需沉澱  $Mg^{2+} 90$  毫莫耳



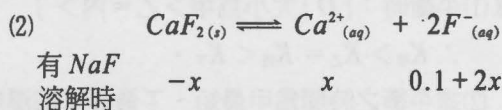
(向右傾向極大, 設完全反應)

$$\therefore \text{須 } CO_3^{2-} 90 \text{ 毫莫耳 } 2x = 90 \text{ 即 } x = 45 mL$$

10. (1) 設  $CaF_2$  之溶解度

$$= S = \frac{1.7 \times 10^{-2} / 78 \text{ 莫耳}}{1 \text{ 升}} = 2.2 \times 10^{-4} M$$

$$\therefore K_{sp} = 4S^3 = 4.2 \times 10^{-11}$$



(3)  $(x)(0.10 + 2x)^2 = 4.2 \times 10^{-11}$

$$x = 4.2 \times 10^{-9} M$$

11. (甲) 1 : 1  $S^2 = K_{sp}$

$$S = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{2.4 \times 10^{-10}} = 1.5 \times 10^{-5}$$

(乙) 2 : 1  $4S^3 = K_{sp}$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{9 \times 10^{-12}}{4}} = 1.3 \times 10^{-4}$$

(丙) 1 : 1  $S^2 = K_{sp}$

$$S = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.8 \times 10^{-14}} = 1.3 \times 10^{-7}$$

(丁) 1 : 3  $27S^4 = K_{sp}$

$$S = \sqrt[4]{\frac{K_{sp}}{27}} = \sqrt[4]{\frac{3.7 \times 10^{-15}}{27}} = 1.1 \times 10^{-4}$$

12.  $K_{sp} = [A^{2+}][B^-]^2$

$$= (2x + 1.0 \times 10^{-5})^2 \cdot x$$

$2x$  與  $1.0 \times 10^{-5}$  相對大小未知, 因此不可假定  $2x + 1.0 \times 10^{-5} \approx 2x$ 。

13. (1)  $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)}$

$$S = 7 mg/L = 7 \times 10^{-3} / 100 mol/L$$

$$\text{可求 } CaCO_3 \text{ 之 } K_{sp} = (7 \times 10^{-5})^2 = 4.9 \times 10^{-9}$$

(2) 90% 之  $Ba^{2+}$  沉澱, 剩下 10% 之  $Ba^{2+}$ , 而原初濃度為相同。

$$\therefore [Ba^{2+}] = 0.1 [Ca^{2+}]$$

$$\begin{cases} K_{sp}(CaCO_3) = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \\ K_{sp}(BaCO_3) = [Ba^{2+}][CO_3^{2-}] \end{cases}$$

$$\frac{K_{sp}(CaCO_3)}{K_{sp}(BaCO_3)} = \frac{[Ca^{2+}]}{[Ba^{2+}]} = \frac{10}{1}$$

$$\therefore BaCO_3 \text{ } K_{sp} = 4.9 \times 10^{-10}$$

14.(1)  $AgCl$  先沉澱，當  $Ag_2CrO_4$  剛開始沉澱時，

$$[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = K_{sp}$$

$$\therefore [Ag^+] = 1.4 \times 10^{-5} (M)$$

此時可反求溶液中  $[Cl^-]$  有多少

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = (1.4 \times 10^{-5})x \\ = 2.8 \times 10^{-10}$$

$$x = 2 \times 10^{-5} (M) = 2 \times 10^{-5} \times 35.5 \text{ g/L} \\ = 0.71 \text{ mg/L} = 0.71 \text{ ppm}$$

(2) 若用  $2 \times 10^{-5} M \times 100 \text{ mL} = 2 \times 10^{-3} \text{ mmol}$

$$\text{則 } 2 \times 10^{-3} \text{ mmol} / 100 \text{ mL}$$

$$= 2 \times 10^{-3} \times 10 \text{ mmol/L}$$

$$= 2 \times 10^{-2} \times 35.5 \text{ mg/L} = 0.71 \text{ mg/L}$$

$$= 0.71 \text{ ppm}$$

15.(1)  $K_{sp}$  為同型，比較其大小即可知  $AgI$  (較小) 先沉澱

$$(2) [Ag^+] \times [Cl^-] \leq K_{sp}$$

$$\therefore [Ag^+] \leq 1.56 \times 10^{-8} M$$

$$\text{又 } [Ag^+] \times [I^-] = (1.56 \times 10^{-8}) \times [I^-] \\ = K_{sp} (1.5 \times 10^{-16})$$

$$\therefore [I^-] = 9.6 \times 10^{-9} M$$

(3) 當  $[Cl^-] = 1 \times 10^{-5}$  時

$$[Ag^+] = K_{sp} / [Cl^-] = 1.56 \times 10^{-5} \text{ 代入 } \\ AgI \text{ 的 } K_{sp} \text{ 求 } [I^-]$$

$$(1.56 \times 10^{-5}) \cdot [I^-] = 1.5 \times 10^{-16}$$

$$\therefore [I^-] = 9.6 \times 10^{-12}$$

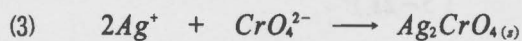
16.(1) 不同型的  $K_{sp}$ ，必須開方求溶解度之大小，才可知誰先沉澱。→  $AgIO_3$  先沉澱。



$$\text{初: } \quad 0.01 \quad 0.005$$

$$\text{沉: } -0.005 \quad -0.005$$

$$\text{剩: } \quad 0.005 \quad 0$$

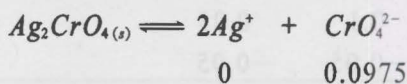


$$0.005 \quad 0.1$$

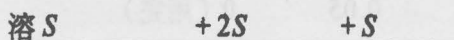
$$-0.005 \quad -0.0025$$

$$0.0975$$

(4) 當  $Ag$  沉澱用完之後會有微量溶解



$$0 \quad 0.0975$$



$$2S \quad 0.0975 + S$$

$$K_{sp} = (2S)^2 (0.0975 + S) = 10^{-8}$$

$$S = 1.6 \times 10^{-4}$$

$$[Ag^+] = 2S = 3.2 \times 10^{-4} (M)$$

$$[CrO_4^{2-}] \approx 0.0975$$

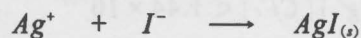
$$\therefore [IO_3^-][Ag^+] = 10^{-13}$$

$$\therefore [IO_3^-] = 3.1 \times 10^{-10} (M)$$

17.(1) 逐步沉澱  $AgI(s) \longrightarrow AgCl(s)$

(2) 先沉澱再解離

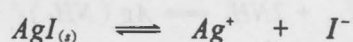
(3) 等體積混合，濃度減半。



$$0.050 \quad 0.2$$

$$-0.05 \quad -0.05$$

$$0 \quad 0.15$$



$$0 \quad 0.15$$

$$+S \quad +S$$

$$S \quad 0.15 + S$$

$$K_{sp} = [Ag^+][I^-] = (S)(0.15 + S) \\ = 1 \times 10^{-16}$$

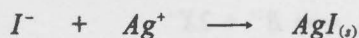
$$[Ag^+] = 6.7 \times 10^{-16}$$

$[Ag^+]$  量小與  $[Cl^-]$  乘積，未達  $K_{sp}$ ，故無  $AgCl$  沉澱。

18.(1)  $AgI$ 、 $AgBr$ 、 $AgCl$  逐步沉澱。

( $K_{sp}$  最小者先沉澱)

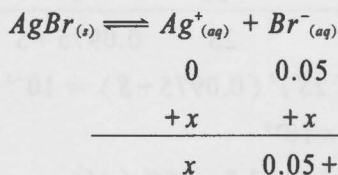
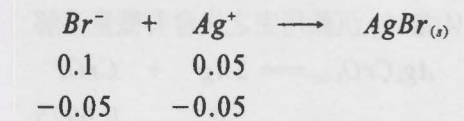
(2) 先完全沉澱，再解離。



$$0.1 \quad 0.15$$

$$-0.1 \quad -0.1$$

$$0 \quad 0.05$$



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5 \times 10^{-13}$$

$$(x)(0.05+x) = 5 \times 10^{-13}$$

$$\text{得 } [\text{Ag}^+] = 1 \times 10^{-11} \quad [\text{Br}^-] = 0.05 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ M (沒有沉澱)}$$

$$[\text{I}^-] = K_{sp} / [\text{Ag}^+] = 8.3 \times 10^{-6} \text{ M}$$

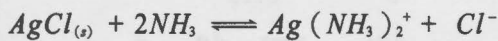
19. 防止  $\text{AgCl}_{(s)}$  生成

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < 1.44 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] < 1.44 \times 10^{-7}$$

可視為與  $\text{NH}_3$  完全形成錯離子

將  $K_{sp}$  與  $K_d$  兩方程式合併：



$$\text{平衡時} \quad x \quad \quad 0.004 \quad \quad 0.001$$

$$K = K_{sp} / K_d = 3.6 \times 10^{-3}$$

$$K = \frac{[\text{Cl}^-][\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2} = 3.6 \times 10^{-3}$$

$$\text{得 } x = 3.3 \times 10^{-2} \text{ M}$$

即  $[\text{NH}_3] = 3.3 \times 10^{-2}$  在水溶液中

$\therefore \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  中之  $[\text{NH}_3]$  有

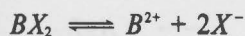
$$0.004 \times 2 = 0.008 \text{ M}$$

$$\therefore \text{加入 } [\text{NH}_3] = 3.3 \times 10^{-2} + 0.008$$

$$= 0.0413 \text{ (M)}$$

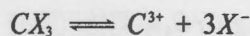
20.  $\text{AX} \rightleftharpoons \text{A}^+ + \text{X}^-$ 

$$K_{sp} = a^2 = 1 \times 10^{-10} \Rightarrow a = 1 \times 10^{-5}$$



$$K_{sp} = \frac{b}{2} (b)^2 = 1.0 \times 10^{-15}$$

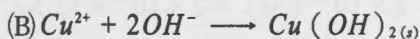
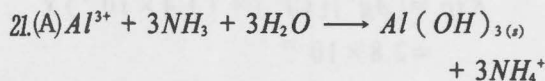
$$\Rightarrow b = 1.26 \times 10^{-5}$$



$$K_{sp} = \frac{c}{2} (c)^3 = 6.0 \times 10^{-21}$$

$$\Rightarrow c = 1.16 \times 10^{-5}$$

$$\therefore b > c > a$$



(C)  $\text{AgI}$  不溶於氨水

(D)  $\text{CO}_2$  過量產生  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  可溶於水。

22. (A)  $\text{Mg}^{2+}$  與草酸根不沉澱

(C)(D)  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Br}^{2+}$  與硫酸根會沉澱。

$$23. (1) [\text{OH}^-] = \sqrt[3]{2(K_1 + K_2)} = 1.4 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$(2) [\text{Mg}^{2+}] = K_{sp} / [\text{OH}^-]^2 = 4.5 \times 10^{-8} \text{ M}$$

25.  $\text{CaSO}_4$  之  $K_{sp} = 2.4 \times 10^{-5} = S_1^2$ 

$$\Rightarrow S_1 = 4.9 \times 10^{-3}$$

$$\text{Ag}_2\text{SO}_4 \text{ 之 } K_{sp} = 1.2 \times 10^{-5} = 4S_2^3$$

$$\Rightarrow S_2^3 = 3.0 \times 10^{-6}$$

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{1.4 \times 10^{-2}}{4.9 \times 10^{-3}} = 2.9$$

又因為共同離子效應 ( $\text{SO}_4^{2-}$ )，混合溶解時溶解度會小於單獨之溶解度。

26. (1)  $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$ 

$$\text{初} \quad \quad 0 \quad \quad 0.5$$

$$\text{平} \quad \quad s \quad \quad s+0.5$$

$$s(s+0.5) = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$\therefore s = 3.6 \times 10^{-10} \text{ M}$$

(2)  $\text{AgCl}_{(s)} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$ 

$$\text{初} \quad s \quad \quad 5 \quad \quad 0 \quad \quad 0$$

$$-s \quad -2s \quad \quad +s \quad \quad +s$$

$$\hline 5-2s \quad \quad s \quad \quad s$$

$$\frac{s^2}{(5-2s)^2} = 2.4 \times 10^{-3} \quad \therefore s = 0.22 \text{ M}$$



28. 鹼土金屬化合物的溶度積常數 ( $K_{sp}$ ;  $25^{\circ}\text{C}$ )

陽離子 \ 陰離子	$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{OH}^-$
$\text{Mg}^{2+}$	25	9	$8.6 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-11}$
$\text{Ca}^{2+}$	$10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-9}$	$4 \times 10^{-6}$
$\text{Sr}^{2+}$	$10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-7}$	$5.6 \times 10^{-6}$	$8 \times 10^{-3}$
$\text{Ba}^{2+}$	$1.2 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-10}$	$2.3 \times 10^{-4}$	$10^{-2}$

$K_{sp}$  愈小者，愈易先沉澱

- (A) 滴入  $\text{SO}_4^{2-}$  時， $\text{BaSO}_4$  最先沉澱  
 (B) 滴入  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  時， $\text{CaC}_2\text{O}_4$  最先沉澱  
 (C) 滴入  $\text{OH}^-$  時， $\text{Mg}(\text{OH})_2$  最先沉澱  
 (D) 滴入  $\text{CrO}_4^{2-}$  時， $\text{BaCrO}_4$  最先沉澱。

29. (1) 若欲  $\text{AgCl}$  開始沉澱，則

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.1} = 1.8 \times 10^{-9}$$

(2) 若欲  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  開始沉澱，則

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{2.5 \times 10^{-12}}{0.1}} = 5 \times 10^{-6}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1 \times 10^{-7} > 1.8 \times 10^{-9}$$

由上可知  $\text{AgCl}$  先沉澱，但  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  尚未沉澱。

# 第1節 酸鹼強度與解離常數

1. 酸與鹼是互相對立的，一物質若為強酸性，其共軛鹼性必 弱。
2. 若針對二種物質的酸性或鹼性互相比較時，強弱是相對的，而非絕對的。
3. 化學是門實驗科學，若理論無法圓滿解釋時，仍以實驗結果為主。
4. 電負度：在一個分子中，成分原子對共用電子的吸引力，可用電負度大小來判斷 [  $F > O > N, Cl > C, S, I > H, P > B$  ]。

## 一 判斷強弱之方法

### 1. 利用週期表（半徑大小與電負度）

#### (1) 氫化物之酸性

- ① 同一族非金屬元素之氫化物  $HA$ ，因  $A$  之半徑隨原子序增加而漸增， $H-A$  鍵能漸減， $H^+$  愈易生成，酸性漸增大。
- ② 同一週期元素之氫化物  $HA$ ，因  $A$  之電負度隨原子序增加而漸增， $H^+$  愈易生成，酸性漸增大。

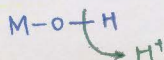
酸 性	(1) $HI > HBr > HCl > HF$ 半徑(直)
	(2) $NaH < MgH_2 < Al_2H_6 < SiH_4 < PH_3 < H_2S < HCl$ 電負度(轉)
	(3) $LiH > NaH > KH > RbH > CsH$

#### (2) 氫氧化物之鹼性

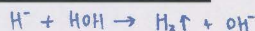
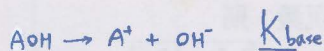
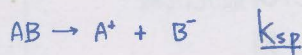
- ① 同一週期元素之氫氧化物  $MOH$ ，因  $M$  之電負度隨原子序減少而漸減， $OH^-$  愈易生成，鹼性漸增。
- ② 同一族金屬元素之氫氧化物  $MOH$ ，因  $M$  之半徑隨原子序增加而漸增， $M-OH$  鍵能漸減， $OH^-$  愈易生成，鹼性漸增大。

鹼 性	(1) $Na(OH) > Mg(OH)_2 > Al(OH)_3 > Si(OH)_4 > PO(OH)_3$ $SO_2(OH)_2 > ClO_3(OH)$
	(2) $CsOH > RbOH > KOH > NaOH > LiOH$

若  $M$  為非金屬  $MOH$



視為含氧酸

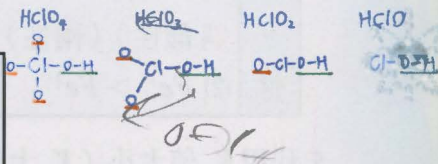


大= 2. 利用鮑林法則：（僅適用無機含氧酸）

- 順序 (1) 將含氧酸改看成  $(HO)_m XO_n$ ， $n$  值愈大，酸性愈強。  
 ↓  
 (2) 若  $n$  值相同，則看  $x$  的電負度，電負度大者，酸性大。  
 ↓  
 (3) 若  $n$  值與電負度皆相同，則中心原子氧化數愈大者，酸性愈大。

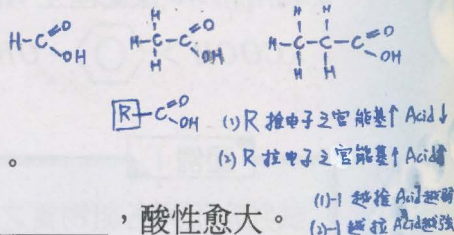
$n=3$  極強酸  
 $n=2$  強酸  
 $n=1$  弱酸  
 $n=0$  極弱酸

酸	(1) $HClO_4 > HClO_3 > HClO_2 > HClO$ (2) $H_2SO_4 > H_3PO_4 > H_4SiO_4$ (3) $HClO_3 > HBrO_3 > HIO_3$ (4) $Cr(OH)_3 > Cr(OH)_2$
性	[例外] $H_3PO_3 > H_3PO_2 > H_3PO_4$

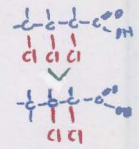


老師自創 3. 利用推拉電子能力

- (1) 有機含氧酸之酸性  $(RCOOH)$  - 取決於  $R$  (碳鏈)  
 (2) 烷基  $R(C_nH_{2n+1})$  - 推電子，因此，烷基愈多，酸性愈小。  
 (3)  $X(F, O, N, Cl$  等原子) - 吸電子，因此，\_\_\_\_\_，酸性愈大。



(1) 個數 (2)  $-C(Cl)_2-C(Cl)_2-COOH > -C(Cl)_2-COOH$  距離越近 Acid ↑ (3) 電負度 ↑ Acid ↑



酸	(1) $HCOOH > CH_3COOH > CH_3CH_2COOH$ (2) $CCl_3COOH > CHCl_2COOH > CH_2ClCOOH > CH_3COOH$ (3) $C_2H_5CHClCOOH > CH_3CHClCH_2COOH > CH_2ClCH_2CH_2COOH$
性	(4) $CH_2FCOOH > CH_2ClCOOH > CH_2BrCOOH$

$R$  推電子，使  $O$  之負電荷變大，吸引  $H^+$ ，酸性減小。

$X$  吸電子，使  $O$  之負電荷變小， $H^+$  易游離，酸性增大。

4. 利用氧化數 (即電荷密度  $\frac{Q}{r}$ )

同元素或離子氧化數愈大者，對電子之引力大，酸性大。

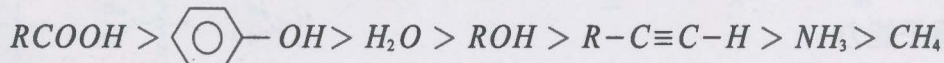
酸	+6	+3	+2
	(1) $CrO_3 > Cr_2O_3 > CrO$		
	(酸性)	(兩性)	(鹼性)
性	(2) $Fe^{3+} > Fe^{2+}$		

5. 利用  $K_a$  值大小 ( $K_a$  大者，易解離、酸性強)：最準確，為實驗值。

6. 利用反應有利方向 (強酸  $\rightarrow$  弱酸)

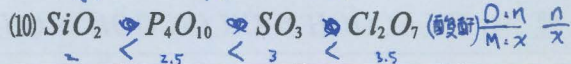
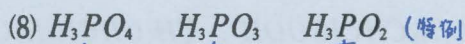
7. 利用共軛酸鹼對 (強酸之共軛鹼為弱鹼)

8. 利用和  $Na$  反應產生  $H_2$  的速率：反應速率愈快，酸性愈強。



## 範例 I

試判定下列各組物質之酸性大小？



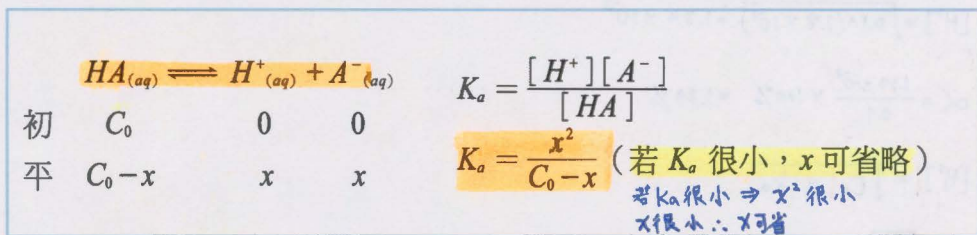
〔解〕



## 二 弱酸或弱鹼之計算

弱酸與弱鹼為弱電解質，在水中部分解離。

1. **單質子弱酸**：在水中僅有一小部分游離產生氫離子，以酸的通式  $HA$  來表示，初濃度為  $C_0$ ，解離度  $\alpha$ ， $K_a$  為弱酸  $HA$  的游離常數



當  $x$  很小時, 表示為弱酸  
 $\therefore$  此公式僅適用於弱酸  
 (> 濃度也要夠)

### 2. 計算公式

(1) 求  $[H^+] = \sqrt{C_0 \cdot K_a}$  }

①  $x = \sqrt{C_0 \cdot K_a} = [H^+]$

(濃度也要夠)

(2) 求  $\alpha = \frac{[H^+]}{C_0} = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}}$

②  $\alpha = \frac{[H^+]}{C_0} = \frac{\sqrt{C_0 \cdot K_a}}{C_0} = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}}$

(若  $K_a \geq 10^{-5}$  時或  $C_0$  很小時 ( $10^{-5} M$ ) 公式不適用, 誤差太大, 需解二次方程式)  $< 10^{-2} M$

(3)  $\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \sqrt{\frac{C_2}{C_1}}$

### 3. 重要觀念

- (1) 相同弱酸, 若  $C_0$  愈大, 則  $[H^+]$  ↑,  $pH$  ↓,  $\alpha$  ↓。  
 (2) 相同濃度, 若  $K_a$  愈大, 則  $[H^+]$  ↑,  $pH$  ↓,  $\alpha$  ↑。  
 (3) 弱酸稀釋, 加水愈多, 則  $[H^+]$  ↓,  $pH$  ↑,  $\alpha$  ↑。  
即  $C_0 \downarrow$

$[H^+] = \sqrt{C_0 \times K_a}$   
 $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}} = \frac{[H^+]}{C_0}$

### 4. 濃度關係

(1) 電中性原理:  $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$

(1) 中的  $\alpha \downarrow$   
 $\therefore [H^+] \propto \sqrt{C_0} \therefore \frac{[H^+]}{C_0}$  仍  $\downarrow$

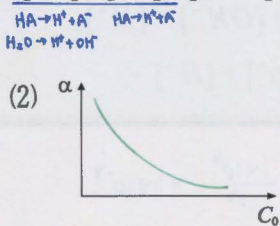
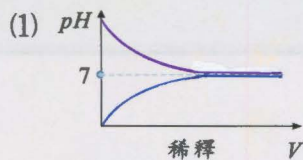
(2) 物質不滅原理:  $C_0 = [HA] + [A^-]$

$C_0 = [HA] + [H^+]$  (不完全正確)

(3) 比較濃度大小:  $[HA] > [H^+] > [A^-] > [OH^-]$

$\therefore$  水  $H_2O$  也會解離出  $[H^+]$   
 $\therefore$  用酸根離子表示較恰當!

### 5. 圖形



$0.1 = \frac{[HA]}{10^{-2}} + \frac{[A^-]}{2}$

6. 單質子弱鹼 ( $BOH$ ) 與弱酸同理。利用  $K_b$  可求  $[OH^-]$ ,  $\alpha$ ,  $C_0$ 。

## 範例 2

有關  $0.10M$  醋酸水溶液  $100mL$  之下列敘述，何者正確？（醋酸之  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ）

- (A)  $[H^+] = 1.34 \times 10^{-3}M$  (B) 游離百分率為  $1.34\%$   
 (C) 加水稀釋時，可使  $[H^+]$  增加 (D) 加水稀釋時，可使游離百分率減小。

【解】  $\sqrt{(A)} [H^+] = \sqrt{0.1 \times (1.8 \times 10^{-5})} = 1.34 \times 10^{-3}$

$\sqrt{(B)} \alpha = \frac{1.34 \times 10^{-3}}{0.1} \times 100\% = 1.34\%$

~~$[H^+] \downarrow = \sqrt{C_0 \downarrow \times K_a}$~~

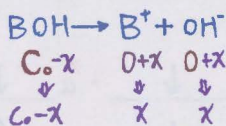
$(D) \alpha \uparrow = \sqrt{\frac{K_a}{C_0 \downarrow}}$

## 範例 3

定溫下  $NH_3(aq)$  之解離度為  $2\%$ ，且知其解離常數  $K_b = 1.0 \times 10^{-5}$ ，則  $NH_3(aq)$  之濃度為若干  $M$ ？

- (A)  $2.0 \times 10^{-7}$  (B)  $2.0 \times 10^{-5}$  (C)  $2.5 \times 10^{-2}$  (D)  $5.0 \times 10^{-3}$  (E)  $2.5 \times 10^{-3}$ 。

【解】



$K_b = 1.0 \times 10^{-5}$  (弱 Base)

$K_b = \frac{x^2}{C_0 - x}$

$x = [OH^-] = \sqrt{C_0 \times K_b}$

$\alpha = \frac{[OH^-]}{C_0} = \frac{\sqrt{C_0 \times K_b}}{C_0} = \sqrt{\frac{K_b}{C_0}}$

$\frac{2}{100} = \sqrt{\frac{1 \times 10^{-5}}{C_0}}$

$\frac{4}{10^4} = \frac{1 \times 10^{-5}}{C_0}$

$C_0 = 0.025 M$

## 範例 4

$25^\circ C$  時  $1 \times 10^{-4}M$  之  $NaOH$  溶液加水稀釋  $10^4$  倍後，下列關係何者正確？

- (A)  $[OH^-] > [H^+]$  (B)  $pH = 6$  (C)  $[OH^-] < [H^+]$   
 (D)  $[OH^-] = [Na^+]$  (E)  $[OH^-] = [Na^+] + [H^+]$ 。

【解】 AE

$\frac{1 \times 10^{-4}}{10^4} = 1 \times 10^{-8}$

$1 \times 10^{-8} + 1 \times 10^{-7}$   
 $0.1 \times 10^{-7} + 1 \times 10^{-7} = 1.1 \times 10^{-7}$

$pOH = 7 - 0.01 = 6.99$

$pH = 7.01$

範例 5

ABD

在 0.1M 弱酸 HA 水溶液中，下列關係式何項不成立？（設 HA 的解離平衡常數  $K_a$ ，同溫時水的離子積為  $K_w$ ）

- (A)  $[H^+] = \frac{[HA]}{[A^-]} K_a$  (B)  $[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$  (C)  $0.1 = [HA] + [A^-]$   
 (D)  $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$

【解】  $k_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$   $k_w = [H^+][OH^-]$   
 $\Rightarrow [H^+] = \frac{[HA]}{[A^-]} k_a$   $[H^+] = \frac{k_w}{[OH^-]}$

範例 6

濃度為 1.00M 的某單質子酸在水溶液之 pH 值為 3.00。下列敘述何者正確？

- (A) 此酸之酸根可視為一種鹼 布忍斯特-羅瑞 學說  
 (B) 此酸在此溶液中的解離百分率為 0.1%  
 (C) 此酸的  $K_a = 1.00 \times 10^{-3}$   
 (D) 此水溶液之 pOH 值為 11.00  
 (E) 將此溶液稀釋 10 倍後，此酸的解離百分率亦增加  $\sqrt{10}$  倍。

【解】 pH=3  $\Rightarrow [H^+] = 10^{-3}$   $[HA] = 1.0 M$   
 (B)  $\alpha = \frac{10^{-3}}{1} = 0.1\%$  (D)  $14-3 = 11$  (pOH)  
 (C)  $k_a = \frac{10^{-3} \times 10^{-3}}{1} = 10^{-6}$  (E)  $\alpha \uparrow = \sqrt{\frac{k_a}{C_0}}$   $C_0 \times 10 \Rightarrow \alpha \times \sqrt{10}$

範例 7

將 0.069 克的某單質子酸 HA（分子量為 69）溶於 50.0 克水中，所形成水溶液的密度為 1.0g/mL，若測得其凝固點為  $-0.056^\circ C$ ，則此酸的  $K_a$  值為下列何者？

- (A)  $1.0 \times 10^{-3}$  (B)  $5.0 \times 10^{-3}$  (C)  $1.0 \times 10^{-2}$  (D)  $2.0 \times 10^{-2}$ 。（ $K_f = 1.86^\circ C/m$ ）

【89 聯】

【解】  $\frac{0.001}{0.05} = 2\% = 0.02$   $\Delta T_f = k_f \cdot m \cdot i$   
 $\Delta T_f = 0.056$   $k_f = 1.86$   $m = 0.02$   $i = 1.505376344$   
 $0.056 = 1.86 \times 0.02 \times i$   
 $i = 1.505376344$   
 $i = (1-\alpha) + (\alpha) + (\alpha) = 1 + \alpha$   $\alpha = 0.5 = 50\%$   
 $HA \rightarrow H^+ + A^-$   
 $1-\alpha$   $\alpha$   $\alpha$   
 $0.02-0.01$   $0.01$   $0.01$   
 $i$  越大 (酸越強)  $\Rightarrow \Delta T_f$  越大

### 三 多質子酸之計算

1. 多質子酸：分子內含有二個以上可游離氫的酸。

例如：硫酸( $H_2SO_4$ )、碳酸( $H_2CO_3$ )、磷酸( $H_3PO_4$ )

強— $H_2SO_4$   
 中— $\begin{cases} H_2C_2O_4 \\ H_2SO_3 \\ H_3PO_4 \end{cases}$   
 弱— $\begin{cases} H_2CO_3 \\ H_2S \end{cases}$

(1) 多質子酸在水中之游離過程可分為數個步驟，第一個游離常數為  $K_{a1}$ ，第二個游離常數為  $K_{a2}$ ，第三個游離常數為  $K_{a3}$ 。

(2)  $H_2CO_3$  之  $K_{a1} = 4 \times 10^{-7}$ ， $K_{a2} = 4 \times 10^{-11}$

$H_3PO_4$  之  $K_{a1} = 7 \times 10^{-3}$ ， $K_{a2} = 6 \times 10^{-8}$ ， $K_{a3} = 4 \times 10^{-13}$

(3)  $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$

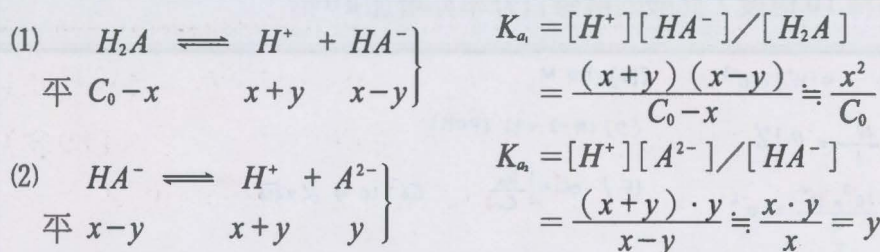
$K_{a1}$  最大，因為從中性分子，游離出一個  $H^+$  比較容易。 $K_{a2}$  是從帶一個負電荷的離子再游離出一個  $H^+$ ，比較困難。 $K_{a3}$  是從帶 2 個負電荷的離子再游離出一個  $H^+$ ，最困難。

$K_{a1} : K_{a2} : K_{a3} \approx 1 : 10^{-5} : 10^{-10}$

(4) 由於  $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$

因此多元酸之  $[H^+]$  計算，只要以  $K_{a1}$  之第一步解離來計算即可。(  $K_{a2}$ 、 $K_{a3}$  所放出之  $H^+$  可以忽略不計)。

2. 雙質子弱酸( $H_2A$ )，初濃度( $C_0$ )



3. 計算公式

(1)  $[H^+] = \sqrt{C_0 \cdot K_{a1}}$  (第二步有  $H^+$  同離子效應，解離甚小，可忽略)

(2)  $[HA^-] \approx \sqrt{C_0 \cdot K_{a2}}$  (遇中強酸時，需解二次方程式)

(3)  $[A^{2-}] = K_{a2}$

4. 濃度關係

(1) 電中性原理： $[H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$

(2) 物質不滅定理： $C_0 = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$

(3) 比較濃度大小： $[H_2A] > [H^+] > [HA^-] > [A^{2-}]$



範例 8

(1) 在 0.1M  $H_2S$  溶液中，已知  $H_2S$  之  $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-7}$ ， $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-14}$ ，求  $[H^+]$ 、 $[HS^-]$ 、 $[S^{2-}]$ 、 $[H_2S]$ 、 $[OH^-]$

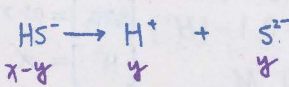
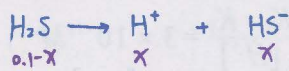
(2) 同上題，下列各離子濃度間之關係，何者正確？ D

(A)  $[H^+] = 2[S^{2-}]$  (B)  $[H^+] = [HS^-] + [S^{2-}]$

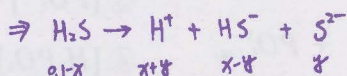
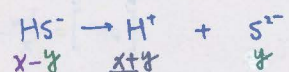
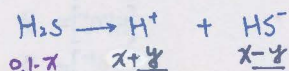
(C)  $2[H^+] = [HS^-] + [S^{2-}] + 2[OH^-]$  (D)  $[H^+] = [HS^-] + 2[S^{2-}] + [OH^-]$

(E)  $[H_2S] > [H^+] > [HS^-] > [S^{2-}] > \frac{[OH^-]}{x}$  ∵  $[OH^-]$  為  $H_2O$  解離  
與方程式間無同離子效應，需另計算 [76 日大]

【解】



↓修正後



$$K_{a1} = 10^{-7} (\text{小})$$

$$K_{a2} = 10^{-14} (\text{小})$$

$$[H_2S] = 0.1 - x \approx 0.1$$

$$[H^+] = x = 10^{-7}$$

$$[HS^-] = x = 10^{-7}$$

$$[S^{2-}] = y = K_{a2} = 10^{-14}$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = 10^{-10} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}}$$

$$\frac{(x+y)(x-y)}{(0.1-x)} = \frac{x^2}{0.1} = K_{a1} \quad [H^+] = \sqrt{0.1 \times K_{a1}}$$

$$\frac{(x+y)(y)}{(x-y)} = \frac{x \cdot y}{x} = y \quad * y \approx K_{a2}$$

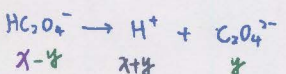
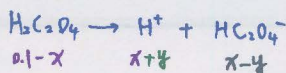
範例 9

已知草酸 ( $H_2C_2O_4$ )  $K_{a1}$  和  $K_{a2}$  分別為  $6.4 \times 10^{-2}$  和  $6.0 \times 10^{-5}$ ，在 0.10M 的草酸溶液中，下列有關各物種的濃度之表示，何者最正確？ [89 聯]

(A)  $[H_2C_2O_4] = 0.10M$  (B)  $[H^+] = 0.20M$  (C)  $[HC_2O_4^-] = 8.0 \times 10^{-2}M$

(D)  $[C_2O_4^{2-}] = 6.0 \times 10^{-5}M$

【解】  $\alpha = \sqrt{\frac{K_{a1}}{C_0}}$



$K_{a1}$  (不大不小) ∴ 0.1-x 中的 x 不可省略

$$K_{a1} = \frac{x^2}{0.1-x} = 6.4 \times 10^{-2}$$

$$K_{a2} = \frac{(x+y)y}{x-y} = \frac{x \cdot y}{x} = y = 6 \times 10^{-5} M$$

$$x^2 = 0.064 - 0.064x$$

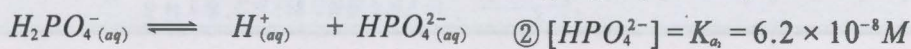
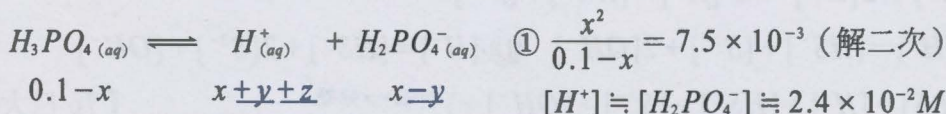
$$x^2 + 0.064x - 0.064 = 0$$

$$x = 0.05416263691$$

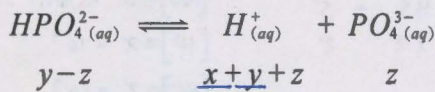
**範例 10**

試求 0.10M 之磷酸溶液中  $[H^+]$ 、 $[H_2PO_4^-]$ 、 $[HPO_4^{2-}]$ 、 $[PO_4^{3-}]$  及  $[H_3PO_4]$  之各值？ ( $H_3PO_4$  之  $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$ ，依次為  $7.5 \times 10^{-3}$ 、 $6.2 \times 10^{-8}$ 、 $1 \times 10^{-12}$ )

【解】 (三質子酸僅此一例)



$$\textcircled{3} \quad [PO_4^{3-}] = \frac{K_2 \cdot K_3}{[H^+]} = 3 \times 10^{-18} M$$



$$\textcircled{4} \quad [H_3PO_4] = 0.1 - [H^+] = 0.076$$

— : 修正的部分

電中性:  $[H^+] = [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] + [OH^-]$

物質不滅:  $0.1 = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$   
 $0.1 = (0.1-x) + (x-y) + (y-z) + (z)$

$$\begin{aligned} [H_3PO_4] &= 0.1-x = 0.076 \\ [H^+] &= x = 2.4 \times 10^{-2} \\ [H_2PO_4^-] &= x = 2.4 \times 10^{-2} \\ [HPO_4^{2-}] &= y = 6.2 \times 10^{-8} = K_{a2} \\ [PO_4^{3-}] &= z = \frac{K_{a2} \cdot K_{a3}}{x} = 3 \times 10^{-18} \\ [OH^-] &= \frac{K_w}{x} = 4.2 \times 10^{-13} \end{aligned}$$

**範例 11**

下表列出各反應的平衡常數值。試問下列化合物之飽和水溶液，哪一個的 pH 值最小？找最弱的 Base

$$Mg(OH)_2 > Mn(OH)_2 > Cd(OH)_2 > Ni(OH)_2 > Cu(OH)_2$$

反 應	平衡常數 K
$Mn(OH)_{2(s)} + Cd^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Mn^{2+}_{(aq)} + Cd(OH)_{2(s)}$	$\rightarrow$ 大 44
$Cu(OH)_{2(s)} + Ni^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Cu^{2+}_{(aq)} + Ni(OH)_{2(s)}$	$\leftarrow$ $8 \times 10^{-5}$
$Mg(OH)_{2(s)} + Mn^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Mg^{2+}_{(aq)} + Mn(OH)_{2(s)}$	$\rightarrow$ 中 36
$Cd(OH)_{2(s)} + Ni^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Cd^{2+}_{(aq)} + Ni(OH)_{2(s)}$	$\rightarrow$ 小 7.5

$k > 1 \rightarrow$   
 $k < 1 \leftarrow$

(A)  $Ni(OH)_2$  (B)  $Mg(OH)_2$  (C)  $Mn(OH)_2$  (D)  $Cu(OH)_2$  (E)  $Cd(OH)_2$ 。

【94 聯】

【解】

D

### 四 共軛酸鹼對 $K_a$ 與 $K_b$ 之關係

1.  $CH_3COOH$  與  $CH_3COO^-$  為共軛酸鹼對

2.  $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$  平衡系中  $K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$

3.  $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$  平衡系中  $K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$

4.  $K_a \times K_b = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \times \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = [H^+][OH^-] = K_w$

$\therefore K_a \times K_b = K_w$  ( $K_a$  大則  $K_b$  小, 反比關係) 僅適用共軛對

#### 範例 12

25°C 時  $HF$  的  $K_a$  值為  $6.5 \times 10^{-4} M$ , 其共軛鹼的  $K_b$  值為何?

【解】  $\frac{K_w}{K_a} = K_b = \frac{1 \times 10^{-14}}{6.5 \times 10^{-4}} = 1.5 \times 10^{-11}$

#### 範例 13

已知鉻酸根離子在酸性溶液中反應生成重鉻酸根離子之平衡常數為  $K_1$ , 同溫時重鉻酸根離子在鹼性溶液中反應生成鉻酸根離子之平衡常數為  $K_2$ , 則  $K_1$ 、 $K_2$  間的關係為:

(A)  $K_1 K_2 K_w^2 = 1$  (B)  $K_1 = K_2 K_w$  (C)  $K_2 = K_1 K_w$  (D)  $K_2 = K_1 K_w^2$  (E)  $K_1 = K_2 K_w^2$ 。

【解】  $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O \quad K_1$   
 $Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + H_2O \quad K_2$   
 $2H^+ + 2OH^- \rightarrow 2H_2O \quad \frac{[H_2O]^2}{[H^+]^2[OH^-]^2} = \frac{1}{(K_w)^2}$   
 $K_1 \times K_2 = \frac{1}{K_w^2}$   
 $\rightarrow K_1 \cdot K_2 \cdot K_w^2 = 1 \rightarrow (A)$

#### 範例 14

胺基乙酸之羧基的  $K_a = 4.3 \times 10^{-3}$ , 胺基的  $K_b = 6.0 \times 10^{-3}$ 。若將少量胺基乙酸溶於  $pH = 1.0$  的水溶液, 則下列各結構之物種, 何者濃度最大?

(A)  $H_2N-CH_2-COOH$  (B)  $H_3N^+-CH_2-COOH$   
 (C)  $H_3N^+-CH_2-COO^-$  (D)  $H_2N-CH_2-COO^-$ 。

【90 聯】

【解】 (A)  $\begin{matrix} H \\ | \\ H-C-C(=O)OH \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$  (原本)

(C)  $\begin{matrix} H \\ | \\ H-C-C(=O)O^- \\ | \\ NH_3^+ \end{matrix}$  水中

$NH_2-CH_2-COOH$

(B)  $\begin{matrix} H \\ | \\ H-C-C(=O)OH \\ | \\ NH_3^+ \end{matrix}$  酸中

(D)  $\begin{matrix} H \\ | \\ H-C-C(=O)O^- \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$  鹼中

## 實力的養成

- A 1. 下列各組酸的強度大小，由小至大何者正確？  
 (A)  $HClO < H_3PO_4 < H_2SO_4 < HClO_4$  (B)  $H_3PO_4 < H_2SO_4 < HClO < HClO_4$   
 (C)  $HClO < HClO_4 < H_3PO_4 < H_2SO_4$  (D)  $HClO < HClO_4 < H_2SO_4 < H_3PO_4$  【83 聯】
- AB 2.  $H_3PO_4$ 、 $H_3PO_2$ 、 $H_2SO_4$ 、 $H_2SO_3$ 、 $HClO_4$ 、 $HClO_3$  均為含氧酸，下列各組對酸性強弱比較何者正確？  
 (A)  $HClO_4 > HClO_3$  (B)  $H_2SO_4 > H_2SO_3$  (C)  $H_3PO_4 > H_3PO_2$  (D)  $H_2SO_4 > HClO_4$ 。
- BD 3. 關於下列各酸鹼強弱比較，何者為正確？  
 (A) 酸性： $H_4SiO_4 > H_3PO_4 > H_2SO_4 > HNO_3$   
 (B) 酸性： $HClO_4 > H_2SO_3 > H_2CO_3 > H_3BO_3$   
 (C) 酸性： $H_2S > H_2Te > HI$   
 (D) 鹼性： $S^{2-} > CO_3^{2-} > CH_3COO^- > Cl^-$   
 (E) 鹼性： $HSO_4^- > HSO_3^- > HS^-$ 。
- C 4. 三種酸 A、B、C 其  $K_a$  值為  $A = 5.1 \times 10^{-4}$ ， $B = 1.7 \times 10^{-2}$ ， $C = 7.1 \times 10^{-3}$ ，則下列之排列次序何者正確？  
 (A)  $A > C > B$  (B)  $A > B > C$  (C)  $A < C < B$  (D)  $A = B = C$  (E) 無法比較。
- AB 5. 在室溫下，下列各種酸類之酸性強度，何者正確？  
 (A)  $HClO_4 > HClO_3$  (B)  $H_2SO_4 > H_2SO_3$   
 (C)  $HF > HCl > HBr$  (D)  $H_3PO_4 > H_3PO_2$ 。
- D 6.  $Cr_2O_3$ 、 $CrO_3$ 、 $CrO$  三化合物依酸性增加之方向排列為：  
 (A)  $Cr_2O_3 < CrO_3 < CrO$  (B)  $CrO_3 < Cr_2O_3 < CrO$   
 (C)  $Cr_2O_3 < CrO < CrO_3$  (D)  $CrO < Cr_2O_3 < CrO_3$ 。 【82 聯】
- A 7. 釩之下列四種氧化物中，酸性最強者為：  
 (A)  $V_2O_5$  (B)  $V_2O_3$  (C)  $VO_2$  (D)  $VO$ 。
- AD 8. 下列化合物中，何者易溶於水且溶液呈鹼性？  
 (A)  $Na_2O$  (B)  $NO_2$  (C)  $Cl_2O_7$  (D)  $CaO$  (E)  $Al_2O_3$ 。



φ

9. 試指出下列各對化合物中，何者之水溶液為較強之酸？  
 (1)  $H_3AsO_4$  或  $H_3PO_4$  (2)  $H_2CO_3$  或  $H_3BO_3$  (3)  $H_2Se$  或  $HBr$   
 (4)  $HClO$  或  $HBrO$  (5)  $H_3AsO_3$  或  $H_3AsO_4$ 。
10. 已知嘧啶 ( $C_5H_5N$ ) 的  $K_b$  值為  $1.5 \times 10^{-9}$ ，則  $0.20M$  嘧啶溶液的  $pH$  值為何？  
 (A) 4.79 (B) 6.39 (C) 7.21 (D) 9.21。 【83 聯】
11. 若濃度  $0.1N$  氨水的  $pH$  為 11，則溶解的氨發生下列反應的百分率多少？  
 $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$   
 (A) 100% (B) 10% (C) 1% (D) 0.1%。 【78 聯】
12. 某一元酸  $0.1M$  莫耳溶於 1 公升水中而得  $pH = 3$  之水溶液，則此酸之  $K_a$  值約為  
 (A)  $3.0 \times 10^{-7}$  (B)  $1.0 \times 10^{-6}$  (C)  $1.0 \times 10^{-5}$  (D)  $3.0 \times 10^{-3}$ 。 【77 聯】
13. 某單元酸  $K_a = 10^{-5}$ ，則其濃度為  $10^{-5}M$  之溶液的解離度約為：  
 (A) 1% (B) 31% (C) 62% (D) 93%。
14. 某有機酸的分子式為  $C_4H_8O_2$  (原子量： $H = 1.0$ ， $C = 12.0$ ， $O = 16.0$ )，在  $25^\circ C$  時，其解離常數  $K_a = 4 \times 10^{-6}$ ，將該酸 2.20 克配製成 100 毫升的水溶液，試問該溶液的  $pH$  值為多少？  
 (A) 3 (B) 4 (C) 5 (D) 6。
15.  $25^\circ C$  時  $0.100M$  的某單質子弱酸溶液之解離百分率為 1.34%，同溫時  $0.0200M$  的該溶液之解離百分率最接近於：  
 (A) 0.27% (B) 1.34% (C) 3.0% (D) 6.7%。 【80 聯】
16.  $0.1M$  氫氟酸的解離度是 8%，求其  $K_a$  值為：  
 (A)  $8.0 \times 10^{-2}$  (B)  $8.0 \times 10^{-4}$  (C)  $8.7 \times 10^{-2}$  (D)  $6.9 \times 10^{-4}$ 。 【77 聯】
17.  $25^\circ C$  時， $NH_3$  之鹼游離常數  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ，則下列有關  $0.10M$  氨水溶液之敘述，何者錯誤？  
 (A)  $[OH^-] = 1.34 \times 10^{-3}M$  (B)  $[H^+] = 7.46 \times 10^{-12}M$   
 (C)  $12 < pH < 13$  (D) 游離百分率為 1.34%。 【82 聯】
18. 弱酸  $HA$  的  $0.2M$  溶液在平衡狀況時，下列何者的濃度最大？( $HA$  的解離常數為  $1.0 \times 10^{-6}$ )  
 (A)  $H_3O^+$  (B)  $OH^-$  (C)  $A^-$  (D)  $HA$ 。 【81 聯】

【78聯】

19.  $HNO_2$  為弱酸，溫度固定時，下列敘述，何者正確？
- (A)  $1M HNO_2$  溶液的  $pH$  值比  $10^{-2}M HNO_2$  溶液小  
 (B)  $1M HNO_2$  溶液的  $[H^+]$  比  $10^{-2}M HNO_2$  溶液小  
 (C)  $1M HNO_2$  溶液的酸游離常數與  $10^{-2}M HNO_2$  溶液相等  
 (D)  $1M HNO_2$  溶液的游離百分率與  $10^{-2}M HNO_2$  溶液相等。
20.  $1M$  醋酸水溶液中， $CH_3COOH$  之電離度為  $\alpha$ ，則下列敘述何者正確？
- (A)  $0.1M$  溶液之電離度比  $\alpha$  大  
 (B)  $0.1M$  溶液之電離度比  $\alpha$  小  
 (C)  $4M$  溶液之電離度為  $0.25\alpha$   
 (D)  $4M$  溶液之電離度為  $0.5\alpha$ 。
21. 當  $1.0M CH_3COOH$  加水稀釋成  $0.1M$  的濃度時，下列有關的敘述中正確者是：
- (A)  $H^+$  之莫耳數增多 (B) 電離度  $\alpha$  增大  
 (C)  $[H^+]$  增大 (D)  $pH$  值減小  
 (E) 溶液的導電度減小。
22. 已知  $0.1M H_2S$  水溶液  $[H^+]$  為  $9.5 \times 10^{-5}M$ ， $[S^{2-}]$  為  $1.2 \times 10^{-13}M$ ，則可知：
- (A)  $K_1 = 9.0 \times 10^{-8}$  (B)  $K_1 = 9.0 \times 10^{-9}$  (C)  $K_2 = 1.2 \times 10^{-13}$  (D)  $K_2 = 1.2 \times 10^{-14}$ 。
23. 有關磷酸之第一、二、三解離常數  $K_{a1}$ 、 $K_{a2}$ 、 $K_{a3}$  之關係何項正確？
- (A)  $K_{a1} + K_{a2} + K_{a3} = K_w$  (B)  $K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3} = K_w$   
 (C)  $K_{a1} : K_{a2} : K_{a3} \approx 1 : 10^5 : 10^{10}$  (D)  $K_{a1} : K_{a2} : K_{a3} \approx 1 : 10^{-5} : 10^{-10}$ 。
24.  $H_2S$  之  $K_1 = 10^{-7}$ ， $K_2 = 10^{-14}$ ，在  $0.1M H_2S_{(aq)}$  中以下哪些正確？
- (A)  $[H^+]$  約等於  $10^{-4}M$  (B)  $[S^{2-}] = 5 \times 10^{-5}M$  (C)  $[HS^-] = 0$   
 (D)  $pH = 7$  (E) 全反應  $K = 10^{-21}$ 。
25. 已知  $H_3PO_4$  的三個游離步驟之游離常數為： $K_{a1} = 7.1 \times 10^{-3}$ ， $K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$ ， $K_{a3} = 4.4 \times 10^{-13}$ ，則下列有關  $0.1M H_3PO_4$  溶液中各物種濃度的關係式中，何者正確？
- (A)  $[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 0.10M$   
 (B)  $[H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] + [OH^-] = [H^+]$   
 (C)  $[H_2PO_4^-] \approx [H^+] = 4.2 \times 10^{-3}M$   
 (D)  $[HPO_4^{2-}] = 6.2 \times 10^{-8}M$   
 (E)  $[PO_4^{3-}] = 1.2 \times 10^{-18}M$ 。

26. 下列四種酸溶液的濃度同為  $0.10M$ ，有關各酸溶液的氫離子濃度，下列四種大小順序何者正確？

- (A)  $HCl > H_2SO_4 > H_3PO_4 > H_2CO_3$   
 (B)  $H_2SO_4 > HCl > H_3PO_4 > H_2CO_3$   
 (C)  $HCl = H_2SO_4 > H_3PO_4 > H_2CO_3$   
 (D)  $HCl = H_2SO_4 > H_3PO_4 = H_2CO_3$ 。

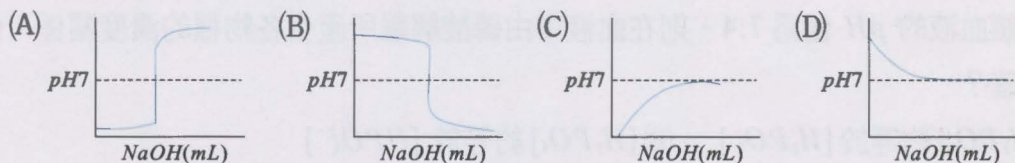
27. 在某溫度下，硫酸之第一步游離近乎完全，第二步游離之常數， $K_2 = 1.00 \times 10^{-2}$

(1) 試求  $1.00M$  硫酸溶液中氫離子及硫酸根的濃度？

(2) 若將  $0.50$  升  $2.00M$  硫酸與  $0.50$  升  $2.00M NaOH$  混合，則此溶液的氫離子濃度為何？

【79 聯】

28. 以  $100mL$  的  $1M$  氫氧化鈉，逐滴加入  $50$  毫升  $1M$  鹽酸的變化曲線，下列何者正確？



【86 甄】

29. 在醋酸的解離平衡中，可加入下列何種試劑，使平衡向左移，而  $[H^+]$  濃度升高。

- (A)  $NaOH$  (B)  $NaCH_3COO$  (C)  $H_2O$  (D)  $HCl$ 。

【86 甄】

30. 比較：

(1)  $HF$ 、 $NH_4^+$ 、 $HSO_4^-$  及  $H_2S$  酸的強度 (2)  $F^-$ 、 $NH_3$ 、 $SO_4^{2-}$  及  $HS^-$  鹼的強度。

31. 四種水溶液分別含  $0.1M$  之 (a)  $Na(CH_3COO)$  (b)  $NH_4Cl$  (c)  $NH_4(CH_3COO)$

(d)  $NH_4(HSO_4)$ ，則溶液之  $pH$  值大小排列順序，何者正確？

( $NH_4^+$  的  $K_a = 5.7 \times 10^{-10}$ ， $CH_3COO^-$  的  $K_b = 5.7 \times 10^{-10}$ ， $HSO_4^-$  的  $K_a = 1.3 \times 10^{-2}$ )

- (A)  $c > a > b > d$  (B)  $c > a > d > b$  (C)  $a > c > d > b$  (D)  $a > c > b > d$ 。

32. 一單質子弱酸 ( $HA$ ) 其濃度  $C_M$  與其解離度  $\alpha$  的關係圖，何者正確？

