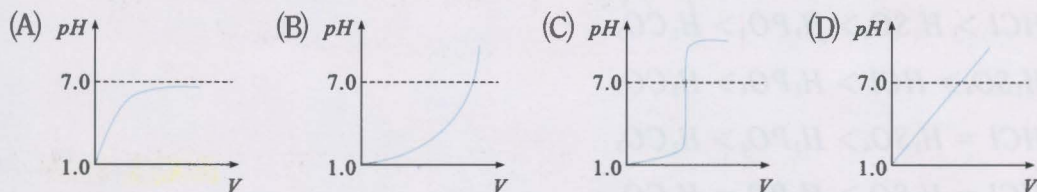


33. 一毫升 1.0M 鹽酸加水稀釋時，溶液的 pH 值隨著溶液體積 ( $V$  毫升) 的變化，可用下列何種圖形表示？



34. 已知草酸 ( $H_2C_2O_4$ ) 的  $K_a$  和  $K_a$  分別為  $6.4 \times 10^{-2}$  和  $6.0 \times 10^{-5}$ ，在 0.10M 草酸溶液中，下列有關各物種的濃度表示何者正確？

- (A)  $[H_2C_2O_4] = 0.10M$       (B)  $[H^+] = 0.20M$   
 (C)  $[HC_2O_4^-] = 8.0 \times 10^{-2}M$       (D)  $[C_2O_4^{2-}] = 6.0 \times 10^{-5}M$ 。

35. 已知磷酸  $H_3PO_4$  水溶液的游離常數  $K_1 = 7.1 \times 10^{-2}$ ， $K_2 = 6.3 \times 10^{-8}$ ， $K_3 = 4.4 \times 10^{-13}$ 。若人類血液的 pH 值為 7.4，則在血液中由磷酸解離所產生各物種的濃度關係，何者正確？

- (A)  $[H_3PO_4]$  約等於  $[H_2PO_4^-]$       (B)  $[H_3PO_4]$  約等於  $[HPO_4^{2-}]$   
 (C)  $[H_2PO_4^-]$  約等於  $[HPO_4^{2-}]$       (D)  $[HPO_4^{2-}]$  約等於  $[PO_4^{3-}]$ 。

36. 已知醋酸在 25°C 時的  $K_a$  為  $1.8 \times 10^{-5}$ ，試問：(1) 0.10M 及 (2) 1.0M 的醋酸水溶液中  $[H^+]$  的濃度及游離度大小。

• 解答 •

1. (A)    2. (A)(B)    3. (B)(D)    4. (C)    5. (A)(B)    6. (D)    7. (A)    8. (A)(D)  
 9. (1)  $H_3PO_4$     (2)  $H_2CO_3$     (3)  $HBr$     (4)  $HClO$     (5)  $H_3AsO_4$     10. (D)    11. (C)  
 12. (C)    13. (C)    14. (A)    15. (C)    16. (D)    17. (C)    18. (D)    19. (A)(C)  
 20. (A)(D)    21. (A)(B)(E)    22. (A)(C)    23. (D)    24. (A)(E)    25. (A)(B)(D)(E)    26. (B)  
 27. (1)  $[H^+] = 1.00M$ ， $[SO_4^{2-}] = 1.00 \times 10^{-2}M$     (2)  $9.5 \times 10^{-2}M$     28. (A)    29. (D)  
 30. (1) 酸強度： $HSO_4^- > HF > H_2S > NH_4^+$     (2) 共軛鹼強度： $NH_3 > HS^- > F^- > SO_4^{2-}$   
 31. (D)    32. (B)    33. (A)    34. (D)    35. (C)    36. (1)  $1.34 \times 10^{-3}M$ ，1.34%  
 (2)  $4.2 \times 10^{-3}M$ ，0.42%

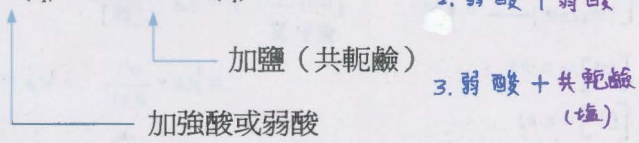
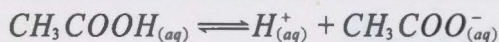
# 第 2 節 同離子效應



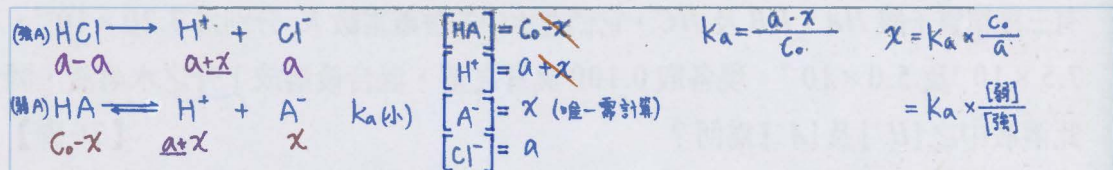
1. 定義：在弱電解質水溶液中，加入該弱電解質之共同離子時，有抑制該弱電解質解離的效應稱為同離子效應

難溶鹽 → 更難溶  
弱酸(鹼) → 更弱

如：醋酸水溶液中加入  $HCl_{(aq)}$  或  $CH_3COONa_{(aq)}$  都可以使醋酸之解離度下降，即下列平衡系，平衡往左移動。

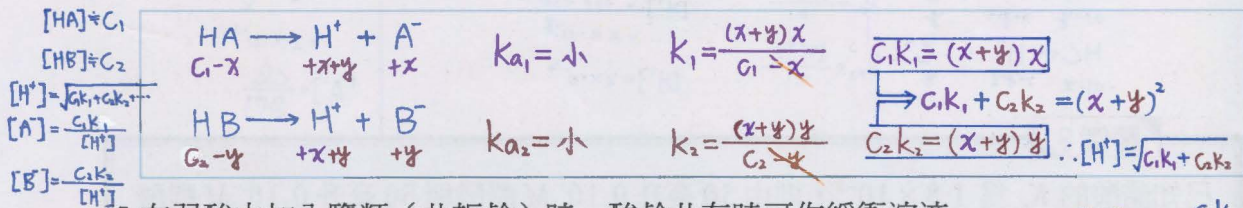


- 將氯化氫氣體通入飽和的氯化鈉溶液中，也會使氯化鈉溶解度變小，而產生沉澱。
- 在弱酸中加入強酸時， $[H^+]$  取決於強酸之濃度。 底線部分修正



4. 在弱酸中加入弱酸時， $[H^+]$  取決於所有弱酸之濃度。

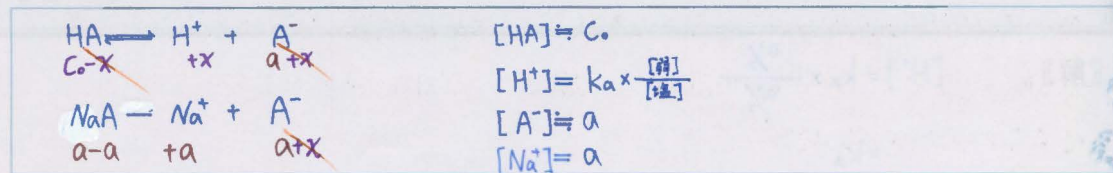
公式： $[H^+] = \sqrt{(C_1 K_1 + C_2 K_2 + \dots)}$



5. 在弱酸中加入鹽類(共軛鹼)時，酸鹼共存時可作緩衝溶液。

$[A^-] = x = \frac{C_1 K_1}{[H^+]} = \frac{C_1 K_1}{x+y}$

公式： $[H^+] = K_a \times \frac{[酸]}{[鹽]}$





範例 1

BD

將 0.02M 氫氨酸溶液 100 毫升與 0.20M 醋酸溶液 ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ) 100 毫升混合而得溶液 200 毫升。下列各項敘述何者正確？ 濃度減半

- (A)  $[H^+]$  約等於 0.11 莫耳/升
- ✓(B)  $[H^+]$  約等於 0.01 莫耳/升
- (C)  $[CH_3COO^-]$  約等於  $1.34 \times 10^{-3}$  莫耳/升
- ✓(D)  $[CH_3COOH]$  約等於 0.1 莫耳/升
- (E)  $[Cl^-]$  約等於 0.02 莫耳/升。

【解】 混合後  $\begin{cases} [HCl] \text{———} 0.01 M \\ [CH_3COOH] \text{——} 0.1 M \end{cases}$   $[CH_3COO^-] = K_a \times \frac{[CH_3COOH]}{[H^+]}$   
需計算  
 $[H^+] = 0.01$   $= K_a \times \frac{0.1}{0.01} = K_a \times 10$   
 $[Cl^-] = 0.01$   $= 1.8 \times 10^{-4}$   
 $[CH_3COOH] = 0.1$

範例 2

有三種單質子酸 HA, HB 及 HC, 它們在水中的解離常數  $K_a$  分別為  $3.20 \times 10^{-7}$ 、 $7.5 \times 10^{-8}$  及  $5.0 \times 10^{-9}$ 。現各取 0.100 莫耳之量, 混合後溶成 1 升之水溶液, 問此溶液中之  $[H^+]$  及  $[A^-]$  爲何? 【76 聯】

【解】  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \quad K_{a1} = \frac{[H^+]x}{0.1-x} \quad x = [H^+]$   $\frac{[H^+]^2}{0.1} = 400 \times 10^{-9}$   
 $HB \rightleftharpoons H^+ + B^- \quad K_{a2} = \frac{[H^+]y}{0.1-y} \quad y = [H^+]$   $[H^+]^2 = 400 \times 10^{-10} = 4 \times 10^{-8}$   
 $HC \rightleftharpoons H^+ + C^- \quad K_{a3} = \frac{[H^+]z}{0.1-z} \quad z = [H^+]$   $[H^+]^2 = 2 \times 10^{-4}$

$[H^+] = \sqrt{C_1K_1 + C_2K_2 + C_3K_3}$   
 $= \sqrt{0.1[(320+75+5) \times 10^{-9}]}$   
 $= 2 \times 10^{-4}$   
 $[A^-] = \frac{C_1K_1}{[H^+]}$

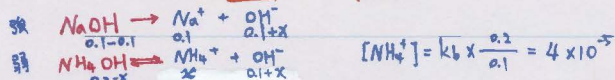
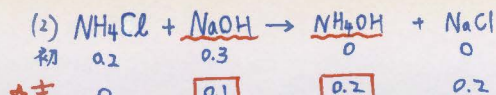
範例 3

已知醋酸的  $K_a$  爲  $1.8 \times 10^{-5}$ , 則由 50 毫升 0.10 M 醋酸與 50 毫升 0.10 M 醋酸鈉配製成的溶液其氫離子濃度爲何?

- (A)  $1.8 \times 10^{-5} M$  (B)  $1.34 \times 10^{-3} M$  (C)  $1.8 \times 10^{-6} M$  (D)  $1.34 \times 10^{-4} M$ 。【81 聯】

【解】  $[H^+] = K_a \times \frac{0.5}{0.5}$   
 $= K_a$   
 $= 1.8 \times 10^{-5}$

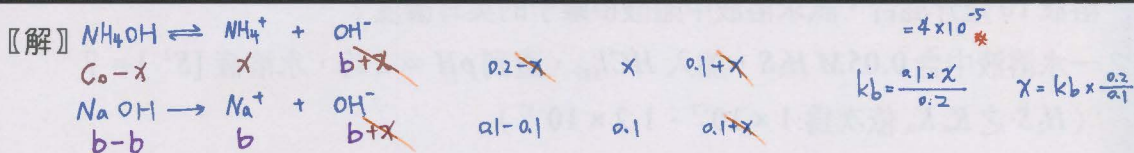




已知  $NH_3$  的  $K_b = 2.0 \times 10^{-5}$ ，試求下列各水溶液中的  $[NH_4^+]$ ：

(1) 混合溶液含 0.20M 氨水與 0.10M 氫氧化鈉。

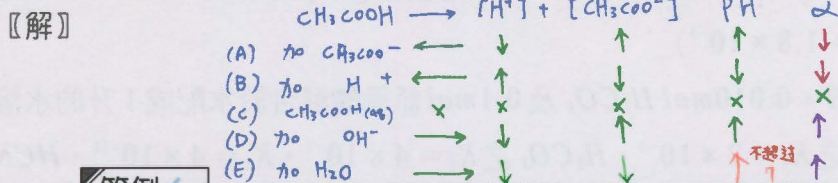
(2) 混合溶液含 0.20M 氯化銨與 0.30M 氫氧化鈉。  
 $[NH_4^+] = kb \times \frac{[弱]}{[強]} = (2.0 \times 10^{-5}) \times \frac{0.2}{0.1}$



範例 5

對於醋酸溶液之平衡系之敘述，下表中那些是完全正確的？

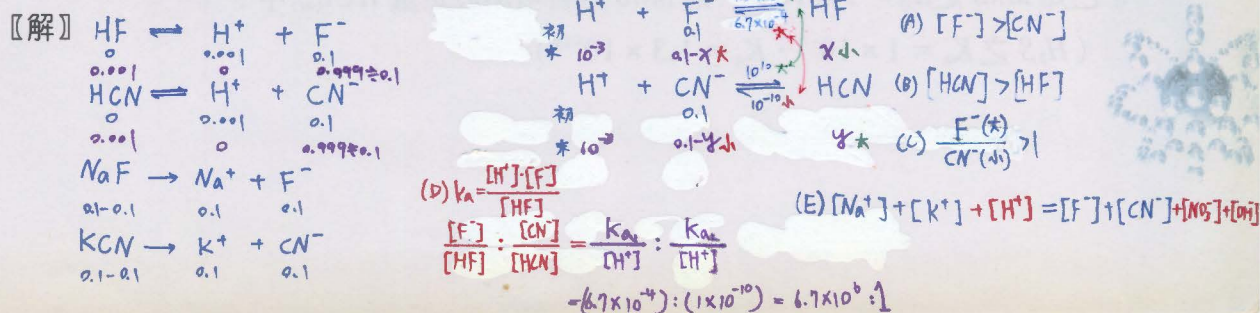
加入者	平衡移動的方向	$[H^+]$	$[CH_3COO^-]$	pH 值
(A) $CH_3COONa(s) \rightarrow CH_3COO^-$	$\rightleftharpoons$	變小	變大	變小
(B) $HCl(s) \rightarrow H^+$	$\leftarrow$	變大	變小	變小
(C) $CH_3COOH$ (同濃度)	$\times$	變大	變大	變小
(D) $NaOH$	$\rightarrow$	變小	變大	變大
(E) $H_2O$	$\rightarrow$	變小	變小	變大



範例 6

已知  $HF$  及  $HCN$  之  $K_a$  各為  $6.7 \times 10^{-4}$  及  $10^{-10}$ ，則在含 0.1M  $NaF$  及 0.1M  $KCN$  溶液中，加入  $HNO_3$  到  $[H^+]$  達  $10^{-3}M$ ，則下列各項敘述何者正確？

- (A)  $[F^-] > [CN^-]$     (B)  $[HF] > [HCN]$     (C)  $[F^-] / [CN^-]$  約等於  $6.5 \times 10^{-6}$   
 (D)  $\frac{[F^-]}{[HF]} : \frac{[CN^-]}{[HCN]} = 6.7 \times 10^6 : 1$     (E)  $[Na^+] + [K^+] = [F^-] + [CN^-]$





## 實力的養成

1. 已知醋酸解離平衡常數  $K_a = 2.0 \times 10^{-5}$ 。將  $0.20M$  醋酸溶液  $10$  毫升與  $2.0M$  鹽酸溶液  $10$  毫升混合，試求溶液中醋酸根離子的莫耳濃度？
2. 一水溶液中含  $0.05M H_2S$ ，加入  $HCl_{(g)}$ ，直到  $pH = 2$  時，水溶液  $[S^{2-}] = ?$   
( $H_2S$  之  $K_a, K_a$  依次為  $1 \times 10^{-7}$ 、 $1.2 \times 10^{-13}$ )
3.  $500mL$  水溶液中含有  $0.61g$  苯甲酸和  $2.16g$  苯甲酸钠，求此溶液中之  $[H^+]$ ？已知苯甲酸之  $K_a = 6.6 \times 10^{-5}$ ，苯甲酸分子式  $C_6H_5COOH$  (分子量  $122$ )，苯甲酸钠  $C_6H_5COONa$  (式量  $144$ )。
4. 已知醋酸之  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ，今將  $0.20M CH_3COOH$  水溶液與  $0.10M CH_3COONa$  水溶液等體積混合，則：
  - (1) 溶液中  $[H^+] = ?$
  - (2) 醋酸之解離百分率為何？
5. 在  $100mL 0.15M$  的氨水中加入  $0.020$  莫耳的  $NH_4Cl_{(s)}$  時，溶液中的  $[OH^-] = ?$   
(氨水  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ) (設最後體積仍為  $100mL$ )
6. 在含  $0.100M$  乙酸及  $0.100M CH_3COONa$  的水溶液中  $[H^+] = ?$   
( $CH_3COOH$  之  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ )
7.  $0.20mol CH_3COOH$ ， $0.010mol H_2CO_3$  及  $0.1mol$  氫氰酸混合於水配成  $1$  升的水溶液，又  $CH_3COOH$  之  $K_a = 2 \times 10^{-5}$ ， $H_2CO_3$  之  $K_1 = 4 \times 10^{-7}$ ， $K_2 = 4 \times 10^{-11}$ ， $HCN$   $K_a = 4 \times 10^{-10}$ ，求混合液中：
  - (A)  $[H^+] = ?$       (B)  $[CN^-] = ?$
  - (C)  $[CO_3^{2-}] = ?$     (D)  $CH_3COOH$  的  $\alpha = ?$
8. 將  $2.0M CH_3COOH$  水溶液與  $1.2M NaOH$  水溶液，等體積混合，平衡時溶液中  $[H^+] = ?$  ( $CH_3COOH$  之  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ )
9. 已知  $MnS$  之  $K_{sp} = 5 \times 10^{-15}$ ，則  $MnS$  是否可溶於足量  $HCl_{(aq)}$  中？  
( $H_2S$  之  $K_a = 1 \times 10^{-7}$ ， $K_a = 1.3 \times 10^{-13}$ )

10. 比較  $0.10M$  的醋酸分別在  $0.10M$  醋酸鈉水溶液與  $0.010M$  醋酸鈉水溶液中，其游離百分率的比約為下列何者？(醋酸： $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ) 【87聯】
- (A) 1 : 3 (B) 1 : 10 (C) 3 : 1 (D) 10 : 1。
11. 溫度不變，在  $1.0M$  醋酸溶液中，加入固體醋酸鈉，設溶液體積保持一定，下列敘述何者正確？
- (A)  $K_a$  值變小 (B)  $H^+$  濃度變小 (C) 溶液的  $pH$  值降低 (D) 醋酸的解離百分率增大。
12. 已知醋酸的  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ，求  $0.20M$  醋酸的解離度為何？又此濃度的醋酸在  $0.10M$  的鹽酸溶液中解離度為若干？在  $0.10M$  的醋酸鈉中的解離度為若干？

● 解答 ●

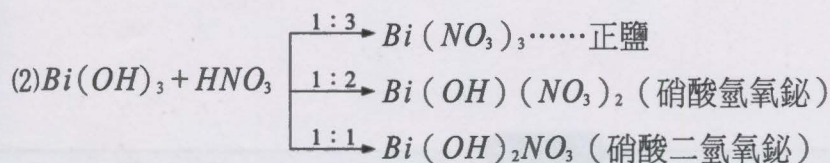
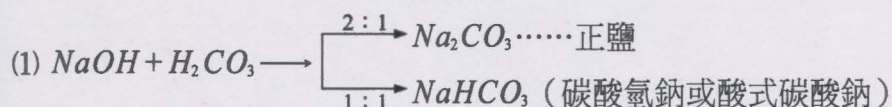
1.  $2 \times 10^{-6}M$     2.  $6 \times 10^{-18}$     3.  $2.2 \times 10^{-5}$
4.  $[H^+] = 3.6 \times 10^{-5}$ ,  $a = 0.036\%$     5.  $1.4 \times 10^{-5}M$     6.  $1.8 \times 10^{-5}$
7. (1)  $2 \times 10^{-3}$  (2)  $2 \times 10^{-8}$  (3)  $4 \times 10^{-14}$  (4)  $1\%$     8.  $1.2 \times 10^{-5}M$     9. 可以
10. (B)    11. (B)    12. (1)  $0.95\%$  (2)  $1.8 \times 10^{-2}\%$  (3)  $1.8 \times 10^{-2}\%$



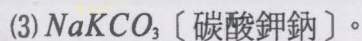
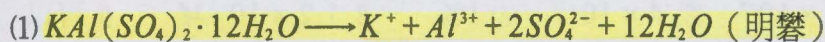
# 第3節 鹽類

## 一 鹽的分類與命名

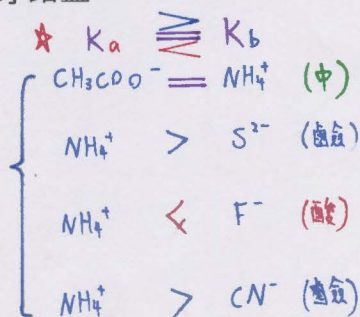
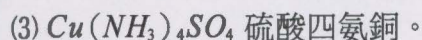
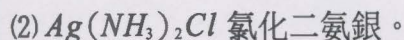
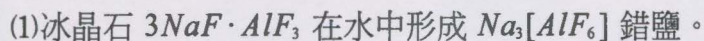
1. 鹽之定義：酸中可游離的氫被金屬元素所取代而成的化合物。
2. 正鹽：酸中所有可游離的  $H^+$  完全被金屬離子所置換。
3. 酸式鹽：酸中可游離的  $H^+$  部分被金屬離子所置換。
4. 鹼式鹽：鹼中部分  $OH^-$  被酸根離子所置換。



5. 複鹽：係由兩種或更多種鹽類，以一定比例混合而成，其水溶液仍保有它們各自的離子者。



6. 錯鹽：亦由數種鹽類集合而成，但在其水溶液中，會另外形成錯離子。



範例 1

試比較各種磷之含氧酸所形成的鹽。

【解】磷含氧酸之各種鹽

性質比較	三元 Acid	二元 Acid	一元 Acid (無氧式塩)
	$H_3PO_4$ 磷酸	$H_3PO_3$ 亞磷酸	$H_3PO_2$ 次磷酸
結構	$\begin{array}{c} O \\ \uparrow \\ HO - P - OH \\   \\ OH \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \uparrow \\ HO - P - OH \\   \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \uparrow \\ H - P - OH \\   \\ H \end{array}$
酸性大小 ( $K_{a1}$ )	$0.71 \times 10^{-2}$ (小)	$1.6 \times 10^{-2}$ (大)	$1.0 \times 10^{-2}$ (中)
酸種類	三質子酸	二質子酸	單質子酸
鈉鹽數目	3	2	1
鈉鹽種類與水解後之酸鹼性	<del>(1) <math>NaH_2PO_4</math> 磷酸二鈉 (酸式鹽, 酸性)</del> <del>(2) <math>Na_2HPO_4</math> 磷酸氫二鈉 (酸式鹽, 鹼性)</del> (3) $Na_3PO_4$ 磷酸鈉 (正鹽, 鹼性)	<del>(1) <math>NaH_2PO_3</math> 亞磷酸氫鈉 (酸式鹽, 酸性)</del> <del>(2) <math>Na_2HPO_3</math> 亞磷酸鈉 (正鹽, 鹼性)</del>	<del><math>NaH_2PO_2</math> (次磷酸鈉) (正鹽, 鹼性)</del>
鹽的命名	(1) (2) (3)	(1) (2)	(1)



## 二 鹽類之酸鹼性判斷

### 1. 溶解度與解離度之差別：

	分子	分子	離子	離子	離子	分子	分子
水中	$C_6H_{12}O_6$	$CH_4$	$NaCl$ <small>看 <math>K_{sp}</math></small>	$NaOH$ <small>看 <math>K_b</math></small>	$CaCO_3$	$H_2SO_4$	$HCN$
溶解度	大	小	大	大	小	大	大
解離度	不解離	不解離	大	大	小	大	小

### 2. 水解與水合作用之差別：

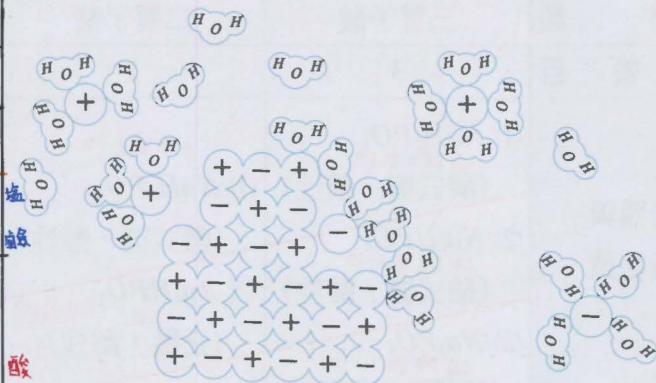
(chemistry) (physical)  
產生酸鹼 無變化(酸鹼)  
(1)水合作用：



①離子於水溶液中由於靜電引力與一個或一個以上的水分子(為一種極性分子)相結合即成水合離子,稱為水合作用,水合作用的過程會放熱(稱為「水合能」),如圖。

※ 陰陽離子皆會水合  
但不一定會有水解

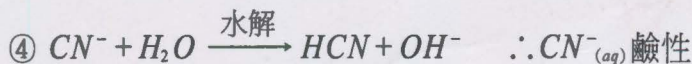
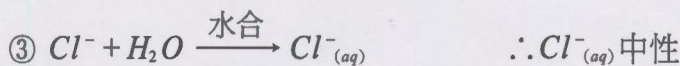
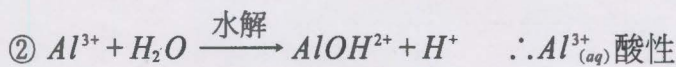
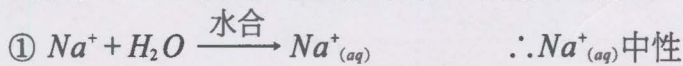
晶体	溶解度	解離度
1. 網狀	<del>    </del>	<del>    </del>
2. 金屬	<del>    </del>	<del>    </del>
3. 離子	$K_{sp} \downarrow S \downarrow$ $K_b \downarrow S \uparrow$	$K_{sp} \downarrow \alpha \downarrow$ $K_b \uparrow \alpha \uparrow$
4. 分子	① 銻鍵 ② 極性 ③ 小分子	$K_a \uparrow \alpha \uparrow$ 酸



在水溶液中,離子晶體(電解質)的溶解

②任何陰陽離子,皆有水合現象,屬於物理變化,但不一定會水解。

(2)水解作用:很多物質能和水作用,並影響水的自游離作用,而改變氫離子和氫氧根離子的正常濃度,在此反應中,水是反應物之一,故稱為水解作用。



$$K_{a2} \gg \frac{K_w}{K_{a1}}$$

$$x^2 \gg 10^{-7}$$

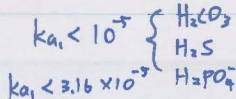
$$K_{a1} \cdot K_{a2} \gg K_w$$

$$x \gg 10^{-4.5} = 3.16 \times 10^{-5}$$

$$x = (10^{-4.5}) \gg 10^{-7}$$

$$K_{a1} < 10^{-5}$$

$$K_{a1} < 3.16 \times 10^{-5}$$



## 3. 鹽在水中之酸鹼性

(1) 一般正鹽均把陰陽離子分開討論：利用共軛酸鹼可知強酸的陰離子為中性，弱酸的陰離子為鹼性。強鹼的陽離子為中性，弱鹼的陽離子為酸性。但酸式鹽的陰離子可能為酸性或鹼性。

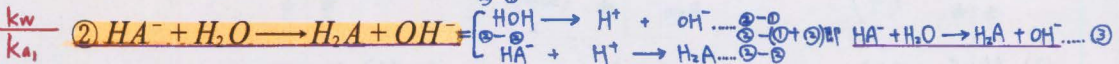
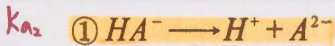
水解表例	子	是否水解	溶液酸鹼性
強酸根	$ClO_4^-$ , $I^-$ , $Br^-$ , $Cl^-$ , $NO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ , $ClO_3^-$	否	中性
強鹼根	$Na^+$ , $K^+$ , $Rb^+$ , $Cs^+$ , $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Ba^{2+}$	否	中性
弱酸根	$F^-$ , $S^{2-}$ , $CN^-$ , $NO_2^-$ , $CO_3^{2-}$ , $CH_3COO^-$ , $PO_4^{3-}$ , $HPO_3^{2-}$ , $H_2PO_2^-$ , ...	可	鹼性
弱鹼根陽離子	$NH_4^+$ , $Li^+$ , $Al^{3+}$ , $Be^{2+}$ , $Cr^{3+}$ , $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Zn^{2+}$ , $Cu^{2+}$ ...	可	酸性

(2) 酸式鹽之陰離子：可解  $H^+$  呈酸性者有 ( $HC_2O_4^-$ 、 $HSO_4^-$ 、 $HSO_3^-$ 、 $H_2PO_4^-$ 、 $H_2PO_3^-$  五種)，若無法解離  $H^+$ ，反而起水解，放出  $OH^-$  呈鹼性者有  $HCO_3^-$ 、 $HS^-$ 、 $HPO_4^{2-}$  三種。

$$\text{①-①} \geq k = k_w$$

$$\text{②-②} \geq k = \frac{1}{K_{a1}}$$

$$\therefore \text{②} \geq K = \frac{K_w}{K_{a1}}$$



(3) 鹼式鹽之陽離子：可水解，呈酸性者，(如  $Bi(OH)_3$ 、 $Bi(OH)_2^+$ 、 $Mg(OH)^+$  ... 等)，可再解離出  $OH^-$  呈鹼性者極少，如  $Ba(OH)^+$ 、 $Sr(OH)^+$ 。

(4) 複鹽：可能呈酸性或鹼性，以所含的陰陽離子來決定。

酸性： $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

鹼性： $NaKCO_3$ 、 $Ca(OCl)Cl$

$\left\{ \begin{array}{l} Ca(OH)_2 \\ Sr(OH)_2 \\ Ba(OH)_2 \end{array} \right.$  只有此三種(常見之)  
鹼式鹽呈 Base

(5) 弱酸、弱鹼形成之鹽，均可水解。所以酸性需視  $K_a$ 、 $K_b$  之大小而定。

常考者： $CH_3COONH_4$ (中性)， $NH_4CN$ (鹼性)， $(NH_4)_2S$ (鹼性)， $NH_4F$ (酸性)

$K_a$ (M)		$K_b$ (M)	
$NH_4^+$	$6.3 \times 10^{-10}$	$NH_3$	$1.8 \times 10^{-5}$
$HF$	$6.5 \times 10^{-4}$	$F^-$	$1.5 \times 10^{-11}$
$CH_3COOH$	$1.8 \times 10^{-5}$	$CH_3COO^-$	$5.7 \times 10^{-10}$
$HS^-$	$1.1 \times 10^{-12}$	$S^{2-}$	$9.1 \times 10^{-3}$
$HCN$	$6.2 \times 10^{-10}$	$CN^-$	$1.6 \times 10^{-5}$



**範例 2**

下列鹽類，水解後其水溶液的酸鹼性為何？

- (1)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (Acid) 非例外酸式塩 (2)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Base) 例外酸式塩 (3)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (Base) (4)  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$  亞磷酸氫根 (Acid) 非例外酸式塩  
 (5)  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  (Base) (6)  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  (Base) (7)  $\text{NaHCO}_3$  (Base) 例外酸式塩 (8)  $\text{KHSO}_4$  非例外酸式塩 (Acid)  
 (9)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  PH=7 中性 (10)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Base) (11)  $\text{NaHS}$  (Base) 例外酸式塩 (12)  $\text{Na}_2\text{S}$  (Base)

【解】

酸性 Acid

(Week Base 根) 酸式塩 (非例外)  
 鹼式塩 (非例外)

- (1) (4) (8)

中性 PH=7

(強 Acid, 強 Base 根)

- (9)

鹼性 Base

(Week Acid 根) 鹼式塩之例外  
 $\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{Sr}(\text{OH})_2, \text{Ba}(\text{OH})_2$   
 酸式塩之例外  
 $\text{HCO}_3^-, \text{HS}^-, \text{HPO}_4^{2-}$

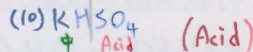
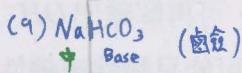
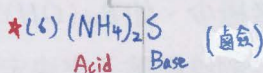
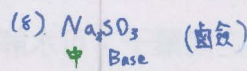
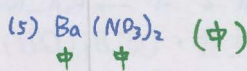
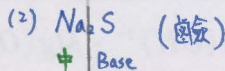
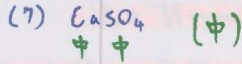
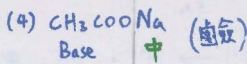
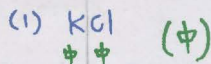
- (2) (3) (5)  
 (6) (7) (10)  
 (11) (12)

**範例 3**

下列化合物的水溶液均為 0.1M，試以在水溶液中能游離或水解，判斷其酸鹼性。

- (1) 氯化鉀 (2) 硫化鈉 (3) 硝酸銨 (4) 醋酸鈉 (5) 硝酸鉍 (6) 硫化銨  
 (7) 硫酸鈣 (8) 亞硫酸鈉 (9) 酸式碳酸鈉 (10) 硫酸氫鉀。

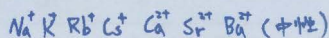
【解】



**範例 4**

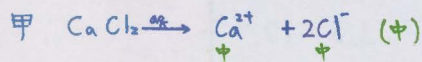
將各 1 莫耳之氯化鈣、氯化銨、氯化磷 (III)、氯化磷 (V) 置入 100mL 水中，所得甲、乙、丙、丁四溶液其酸性大小順序為

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

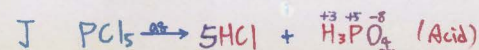
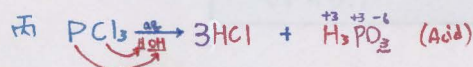
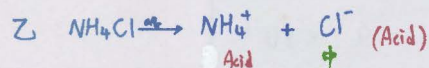


【89 模】

【解】



※ 考問 PH 值大小  
 ⇒ 甲 > 乙 > 丙 > 丁

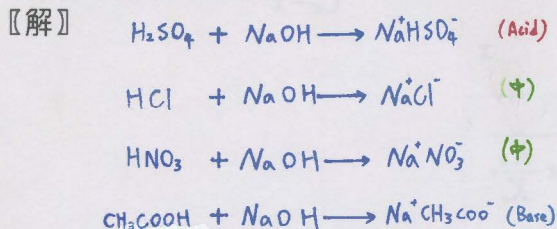


## 範例 5

下列四種酸性溶液中，何者與同體積的 0.1M 氫氧化鈉水溶液混合後，所得的溶液具有最大的 pH 值？

(A) 0.1M 的  $H_2SO_4$  (B) 0.1M 的  $HCl$  (C) 0.1M 的  $HNO_3$  (D) 0.1M 的  $CH_3COOH$ 。

【90 學測】



## 三 水解作用

PH:  $D > B = C > A$

物質和水作用，影響水的自游離作用，而改變氫離子和氫氧根離子正常濃度，於此種反應中，水是反應物之一，稱為水解作用 (hydrolysis)。例如當鹽溶於水中，由於水解作用可以使溶液呈中性、鹼性或酸性，完全根據鹽的本質而定，通常以  $K_h$  表示水解常數。

## 四 鹽的水解計算

1. 強酸、強鹼所形成之鹽類：

如： $NaCl$ ，不起水解，呈中性。 $NaCl_{(s)} + H_2O \rightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

2. 弱酸、強鹼所形成之鹽類：

如： $CH_3COONa$ ，在水中  $Na^+$  不起水解， $CH_3COO^-$  起水解，呈鹼性。

(1)  $CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

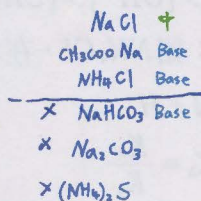
$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

因  $CH_3COO^-$  可水解出  $OH^-$ ，相當於鹼  $\therefore K_h = K_b \dots\dots ①$

又利用  $CH_3COOH$  與  $CH_3COO^-$  為共軛酸鹼對  $\therefore K_a \times K_b = K_w \dots\dots ②$

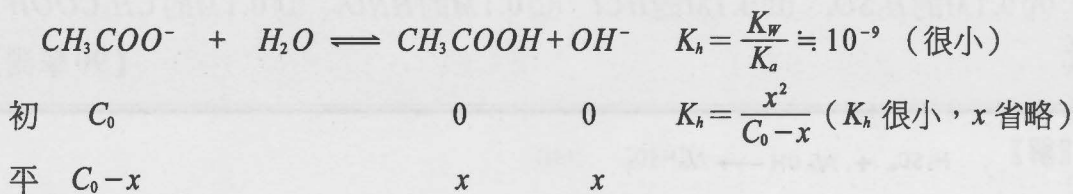
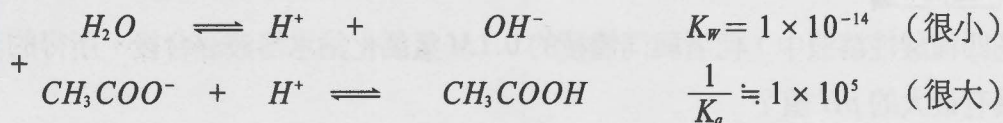
將①式代入②式也可得知

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$





(2) 水解反應也可用兩式之合併：



水解公式： $[OH^-] = \sqrt{C_0 \times K_h} = \sqrt{C_0 \times \frac{K_w}{K_a}}$

(3) 濃度大小之比較： $(K_b \ll 1)$

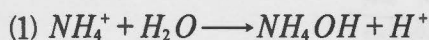
① 計算時：

$$[Na^+] \cong [CH_3COO^-] > [OH^-] \cong [CH_3COOH] > [H^+]$$

② 實際上：

$$[Na^+] > [CH_3COO^-] > [OH^-] > [CH_3COOH] > [H^+]$$

3. 弱鹼、強酸所形成之鹽類：如  $NH_4Cl$ ，在水中  $Cl^-$  不水解， $NH_4^+$  起水解，故呈酸性。



由  $K_a \cdot K_b = K_w$ ，可知  $K_h = \frac{K_w}{K_b}$

(2) 水解公式： $[H^+] = \sqrt{C_0 \cdot K_h} = \sqrt{C_0 \frac{K_w}{K_b}}$

(3) 濃度大小之比較：

① 計算時： $[Cl^-] \cong [NH_4^+] > [H^+] \cong [NH_4OH] > [OH^-]$

② 實際上： $[Cl^-] > [NH_4^+] > [H^+] > [NH_4OH] > [OH^-]$

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

**範例 6**

1. 已知  $CH_3COOH$  之  $K_a = 1.0 \times 10^{-5}$ ，則  $0.1M CH_3COONa$  水溶液的  $pH$  值為若干？ 9

2. 同上題，下列各物種濃度的大小順序何者正確？

- (A)  $[Na^+] \cong [CH_3COO^-]$                       (B)  $[CH_3COOH] > [CH_3COO^-]$   
 (C)  $[H^+] > [OH^-]$                           (D)  $[CH_3COO^-] > [OH^-]$   
 (E)  $[CH_3COOH] \cong [H^+]$ 。

【解】  $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$        $K_b = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-5}} = 1.0 \times 10^{-9}$

$\begin{matrix} (H_2O) \\ \downarrow \\ 0.1-x \end{matrix}$        $\begin{matrix} (H_2O) \\ \downarrow \\ x \end{matrix}$        $\begin{matrix} (H_2O) \\ \downarrow \\ x \end{matrix}$

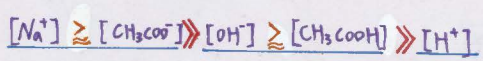
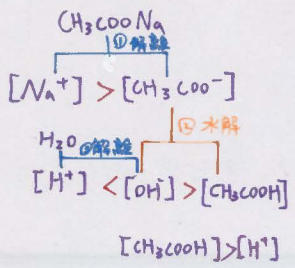
$\star K_b \times K_a = K_w$   
 $\therefore K_b = \frac{K_w}{K_a}$

$\frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-5}} = 1 \times 10^{-9}$

$$K_b = \frac{x^2}{0.1-x} \approx \frac{x^2}{0.1}$$

$$x = [OH^-] = \sqrt{C_0 \times \frac{K_w}{K_a}}$$

$$= \sqrt{0.1 \times 1.0 \times 10^{-9}}$$

$$= 1.0 \times 10^{-5} \quad \therefore pOH+5 \Rightarrow pH=9$$


**演練**

1. 在  $0.1M NaF$  溶液中，下列濃度關係何者正確？  
 (A)  $[HF] \cong [H^+]$     (B)  $[H^+] \cong [OH^-]$     (C)  $[HF] \cong [OH^-]$     (D) 以上皆非。
2. 在  $0.1M NH_4Cl$  的溶液，下列濃度關係何者正確？  
 (A) 可得  $NH_4OH$  和  $HCl$  各  $0.1M$     (B)  $[H_3O^+] > [OH^-]$   
 (C)  $[HCl] > [NH_4OH]$                       (D)  $[H_3O^+] > [NH_4^+]$   
 (E)  $[Cl^-] \cong [NH_4^+]$ 。



**範例 7**

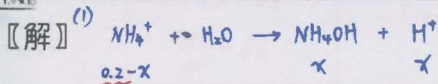
已知  $NH_4OH$  之  $K_b = 2 \times 10^{-5}$   $k_a$  很小

$$k_a = \frac{k_w}{k_b}$$

- (1) 試求  $0.2M$  之  $NH_4Cl$  在水中之  $pH$ 。
- (2)  $0.4M$  之氨水與  $0.4M HCl$  等體積混合後求水中的  $pH$ 。
- (3) 欲配製  $NH_4Cl$  溶液使其  $pH = 5$ ，求  $NH_4Cl$  之濃度。
- (4) 已知  $0.2M$  之  $NH_4Cl$  在水中  $pH = 5$ ，試求  $NH_4OH$  之  $K_b$ 。
- (5) 試求  $0.2M$  之  $NH_4Cl$  在水中的水解百分率。
- (6) 以  $HCl$   $0.4M$  滴定  $0.4M NH_4OH$ ，達當量點時，求水中  $[H^+]$ 。

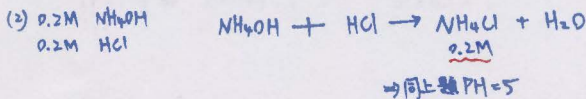
$$[H^+] = \frac{[HA]}{[A^-]} \times k_a$$

必為等體積混合



$$k_a = \frac{x^2}{0.2-x} \quad \therefore x = [H^+] = \sqrt{C_0 \times \frac{k_w}{k_b}}$$

$$= \sqrt{0.2 \times \frac{1 \times 10^{-14}}{2 \times 10^{-5}}} = 10^{-5} \quad (pH=5)$$



(3)  $[H^+] = \sqrt{C_0 \times \frac{k_w}{k_b}}$

$$\text{水解}\% = \frac{[H^+]}{C_0} \times 100\% = \frac{10^{-5}}{0.2} = 0.005\%$$

**範例 8**

同溫時三種濃度均為  $0.2M$  的鉀鹽溶液  $KA$ 、 $KB$ 、 $KC$ ，它們的  $pH$  值大小順序是  $KB > KA > KC$ ，那麼室溫時， $0.1M$  的  $HA$ 、 $HB$ 、 $HC$  的游離度 ( $\alpha$ ) 大小順序是：

- (A)  $\alpha_A > \alpha_B > \alpha_C$  (B)  $\alpha_C > \alpha_A > \alpha_B$  (C)  $\alpha_A > \alpha_C > \alpha_B$  (D)  $\alpha_B > \alpha_A > \alpha_C$

[[解]]  $K$  必解離



鹼性： $KC_{(aq)} > KA_{(aq)} > KB_{(aq)}$

酸性： $KB_{(aq)} > KA_{(aq)} > KC_{(aq)}$

鹼強，共軛酸弱： $HB < HA < HC$

$$\alpha \downarrow \Rightarrow \alpha_B < \alpha_A < \alpha_C$$

範例 9

定溫 25°C 下，將 50 毫升 0.40M 氫氧化鈉水溶液與 50.0 毫升 0.40M 醋酸水溶液混合，則混合溶液的 pH 值與下列數值何者最接近？（在 25°C 時，醋酸的游離常數為  $1.8 \times 10^{-5}$ ）

- (A) 6.0 (B) 7.5 (C) 9.0 (D) 10.5。

【88 聯】

【解】  $[CH_3COONa] = 0.2M$

$$[OH^-] = \sqrt{C_0 \times \frac{K_w}{K_a}}$$

$$= \sqrt{C_0 \times \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}} = 1.05 \times 10^{-5}$$

$$\approx 1.0 \times 10^{-5}$$

$\therefore pOH = 5$

$pH = 9$

1.5 1.9 皆作 2.0 看 (∵ 選擇題)

範例 10

有 pH 值均為 3.0 之鹽酸及醋酸二溶液各 1.0 升，則下列敘述何者正確？

- (A) HCl 為強電解質，CH<sub>3</sub>COOH 為弱電解質  
 (B) 二溶液所含 H<sup>+</sup> 濃度均為  $1.0 \times 10^{-3}M$   
 (C) 如果將此二溶液分別用水稀釋至 2.0 升，溶液所含 H<sup>+</sup> 的濃度均為  $5.0 \times 10^{-4}M$   
 (D) 以 0.010M NaOH(aq) 分別滴定此二溶液，達當量點時，溶液均呈中性  
 (E) 以 0.010M NaOH(aq) 分別滴定此二溶液，達滴定終點時，用去 NaOH 的體積均相同。

【90 聯】

【解】

	pH=3	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
$[H^+] = [HCl]$	強	強	$10^{-3}$	$\frac{1}{2} \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-4}$	NaCl (中性)	中和完水中 H <sup>+</sup> 即可 ∵ HCl 幾乎完全解離
$C_0 = [CH_3COOH]$	弱	弱	$10^{-3}$	$\sqrt{\frac{C_0}{2} \times K_a}$	CH <sub>3</sub> COONa (鹼性)	NaOH 所需倍數 CH <sub>3</sub> COOH > HCl 未解離的 CH <sub>3</sub> COOH 也需被中和
$[H^+] = \sqrt{C_0 \times K_a}$						
$= \sqrt{C_0 \times \frac{K_w}{K_b}}$						



## 實力的養成

1. 下列之物質：(1)氯化鉀 (2)草酸氫鈉 (3)碳酸氫鈉 (4)磷酸氫二鈉 (5)亞磷酸氫鈉 (6)鉀鋁礬，其水溶液呈鹼性者有幾種？  
(A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4。
2. 有關酸鹼的下列敘述何者錯誤？  
(A) 在水溶液中正鹽不一定呈中性，但酸式鹽必為酸性  
(B) 能從水或酸分子接受質子的物質為鹼（依布－羅學說）  
(C) 氫氧化鈣是強鹼，所以對於水的溶解度很大  
(D) 在弱酸的水溶液中加入弱酸的鹽時，其  $pH$  值會變小  
(E) 依布－羅學說，屬於酸的物質，其水溶液必呈酸性。 【78 聯】
3. 下列何者屬於酸式鹽，且水溶液使石蕊試紙變紅色：  
(A)  $NaH_2PO_4$  (B)  $Na_2HPO_3$  (C)  $NaH_2PO_2$  (D)  $NaHCO_3$ 。
4. 下列的  $1M$  水溶液，何者使石蕊試紙變紅？  
(A)  $NaCl$  (B)  $CH_3COONa$  (C)  $NH_4Cl$  (D)  $H_2SO_3$  (E)  $NaHSO_4$ 。
5. 將酚酞試劑滴入某化合物的  $0.1M$  水溶液中能呈現紅色，此溶液可能是  
(A) 硫酸鎂 (B) 硝酸鋇 (C) 氯化銨 (D) 醋酸鉀 (E) 磷酸鈉。
6. 下列敘述，何者正確？  
(A)  $CH_3COONa$  會引起水解，其水溶液呈鹼性  
(B)  $NH_4Cl$  會引起水解，其水溶液呈鹼性  
(C)  $CH_3COONH_4$  不會引起水解，其水溶液呈酸性  
(D)  $NaCl$  不會引起水解，其水溶液呈酸性。 【76 聯】
7. 下列各化合物分別和水混合後，哪些水溶液呈酸性？  
(A)  $(CH_3)_2SiCl_2$  (B)  $NH_4Cl$  (C)  $NaHCO_3$   
(D)  $CH_3COCl$  (E)  $Bi(OH)_2NO_3$ 。 【78 聯】
8. 下列何者溶於水呈酸性？  
(A)  $BaO$  (B)  $P_4O_{10}$  (C)  $Cl_2$  (D)  $Na_2CO_3$  (E)  $NaHCO_3$ 。

9. 有關下列各組離子的酸鹼性敘述，何者正確？

- (A)  $CH_3COO^-$ 、 $CN^-$ 、 $F^-$  為鹼性陰離子  
 (B)  $Cu^{2+}$ 、 $Be^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Al^{3+}$  均為酸性陽離子  
 (C)  $Al^{3+}$ 、 $HSO_3^-$ 、 $Na^+$  均為兩性離子  
 (D)  $K^+$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Na^+$  均為中性離子  
 (E)  $ClO_4^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  均為酸性陰離子。

10. 下列物質何者水溶液呈酸性？

- (A)  $Na_2HPO_4$  (B)  $NaHS$  (C)  $KHC_2O_4$  (D)  $(NH_4)_2SO_4$  (E)  $NaH_2PO_3$ 。

11. 在下列五種 0.1M 水溶液中，那一種溶液呈酸性？

- (A)  $NaNO_3$  (B)  $CuSO_4$  (C)  $KHC_4H_4O_6$  (D)  $NaHCO_3$  (E)  $NaBO_2$ 。

12. 下列物質溶於水後何者呈酸性？

- (1)  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  (2)  $Cl_2$  (3)  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (4)  $KMnO_4$  (5)  $P_4O_{10}$   
 (6)  $Na_2O_2$  (7)  $NH_4Cl$  (8)  $SnCl_2$  (9)  $K_2S$  (10)  $CH_3COCl$   
 (11)  $(CH_3CO)_2O$  (12)  $NO_2$  (13)  $NaHC_2O_4$  (14)  $CaC_2$   
 (15)  $Bi(OH)(NO_3)_2$  (16)  $NaC_2H_3O_2$  (17)  $(NH_4)_2S$  (18)  $Mg_3N_2$   
 (19)  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  (20)  $NaHS$  (21)  $NaH_2PO_4$   
 (22)  $NaH_2PO_2$  (23)  $Na_3P$  (24)  $PCl_5$ 。

13. 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)。

【86 聯】

14. 求 0.10M 之  $NaCN$  水溶液之 pH 值？(已知  $HCN$   $K_a = 5.0 \times 10^{-10}$ ) ( $\log 1.4 = 0.15$ )

15. 求 0.20M  $NH_4Cl$  水溶液之 pH 值 (已知  $NH_3$  之  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ) ( $\log 1.1 = 0.04$ )

16. 在 0.10M  $CH_3COONa$  中所存在的下列粒子何者最多 ( $CH_3COOH$   $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ )

(A)  $Na^+$  (B)  $OH^-$  (C)  $H^+$  (D)  $CH_3COOH$  (E)  $CH_3COO^-$ 。

17. 0.1M 之  $HCl$  溶液 50.0mL 與等體積之 0.10M  $NH_3$  溶液混合，求混合液之：

$[H^+] =$  (a) M， $[OH^-] =$  (b) M， $pH =$  (c)， $[Cl^-] =$  (d) M。

( $\log 5.3 = 0.72$ ， $NH_3$  之  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ )



- 18 求  $0.01M Na_2CO_3$  水溶液之  $pH$ 。(已知  $H_2CO_3$  之  $K_a$  與  $K_a$  分別為  $4.2 \times 10^{-7}$ 、 $5 \times 10^{-11}$ 。)
- 19 求  $0.1M C_6H_5COONa$  溶液中之  $[H^+]$  與  $[OH^-]$ 。(  $C_6H_5COOH$  之  $K_a = 6.4 \times 10^{-5}$  )
- 20 求以  $0.1M NaOH$  滴定  $0.01M HC_2H_3O_2$  達當量點時溶液之  $[OH^-]$ 。

(  $HC_2H_3O_2$  之  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$  )

- 21 求  $2.00M$  之  $NH_4Cl$  的水解百分率為多少？(  $NH_3$   $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$  )
- 22 某鹽  $KX$  的  $0.10M$  溶液  $pH = 9$ ，則  $0.10M$  之  $HK_{(aq)}$   $pH$  為下列何者？  
(A) 3 (B) 4 (C) 5 (D) 6。
- 23  $0.1M NH_4Cl$  水溶液中有關物種之濃度，何項正確？(  $NH_3$  之  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$  )  
(A)  $NH_4OH$  及  $HCl$  各為  $1.0M$  (B)  $[H_3O^+] > [OH^-]$  (C)  $[HCl] > [NH_4OH]$   
(D)  $[Cl^-] > [NH_4^+]$  (E)  $[NH_4^+] > [H_3O^+]$ 。

24 下列敘述，何者正確？

- (A)  $CH_3COONa$  會引起水解，其水溶液呈鹼性  
(B)  $NH_4Cl$  會引起水解，其水溶液呈鹼性  
(C)  $CH_3COONH_4$  不會引起水解，其水溶液呈酸性  
(D)  $NaCl$  不會引起水解，其水溶液呈酸性。

25 某一元弱酸  $HA$  水溶液  $20.0$  毫升，以  $0.125N$  之  $NaOH$  水溶液滴定，達當量點時，恰用去標準鹼  $40.0$  毫升，溶液之  $pH$  值為  $9$ ，則  $HA$  之游離平衡常數  $K_a$  為：

- (A)  $2.5 \times 10^{-5}$  (B)  $8.3 \times 10^{-6}$  (C)  $2.5 \times 10^{-7}$  (D)  $5.0 \times 10^{-8}$  (E)  $1.2 \times 10^{-9}$ 。

26 定溫  $25^\circ C$  下，將  $50$  毫升  $0.40M$  氫氧化鈉水溶液與  $50.0$  毫升  $0.40M$  醋酸水溶液混合，則混合溶液的  $pH$  值與下列數值何者最接近？(在  $25^\circ C$  時，醋酸的游離常數為  $1.8 \times 10^{-5}$ )

- (A) 6.0 (B) 7.5 (C) 9.0 (D) 10.5。

【88 聯】

27 在  $25^\circ C$  時氨水之  $K_b = 1.60 \times 10^{-5}$ ，現有  $1.00M$  之氨水  $50.0mL$ ，用  $0.500M$  之  $HCl_{(aq)}$  滴定，試回答下列各題：

- (1)  $HCl_{(aq)}$  尚未滴入時，求氨水溶液之  $[OH^-]$ 。  
(2) 當  $HCl_{(aq)}$  滴到  $50.0mL$  時，求溶液之  $[OH^-]$ 。  
(3) 達當量點時用去  $HCl_{(aq)}$  體積若干？

28 下列那一種液體的  $pH$  值最大？

- (A) 純水 (B) 氯化鈉溶液 (C) 氯化銨水溶液 (D) 醋酸鈉水溶液。

【89 聯】

29. 在同一當量濃度下，下列那一種鹽的鹼性最強？  
 (A)  $Na_2SO_3$  (B)  $NH_4NO_3$  (C)  $KClO_4$  (D)  $(NH_4)CH_3COO$ 。
30. 指出下列鹽類的水溶液的酸鹼性：  
 (a)  $KAl(SO_4)_2$  (b)  $KHSO_4$  (c)  $Ca(HCO_3)_2$   
 (d)  $NaH_2PO_3$  (e)  $CuSO_4$  (f)  $Pb(OH)NO_3$ 。
31. 指出下列鹽的酸鹼性：  
 (a) 硝酸鎳  $Ni(NO_3)_2$  (b) 氯酸鈉  $NaClO_3$  (c) 磷酸鈉  $Na_3PO_4$   
 (d) 碳酸氫鈉  $NaHCO_3$  (e) 磷酸二氫鈉  $NaH_2PO_4$ 。
32. 於氫氧化鈉溶液中通入了足夠的二氧化硫，所得產物經過純化結晶後，可得下列哪一種化合物（未表明結晶水）？  
 (A)  $NaHSO_2$  (B)  $Na_2SO_3$  (C)  $Na_2SO_4$  (D)  $Na_2SO_5$  (E)  $Na_2S_2O_3$  【92聯】
33. 將上一題所得化合物溶於水，配成 0.1M 的濃度，所得溶液的 pH 值為何？  
 (A) 0 (B) 1 (C) 等於 7 (D) 小於 7 (E) 大於 7 【92聯】

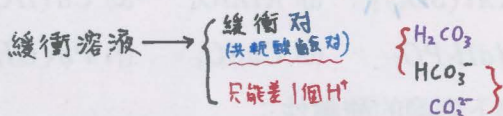
● 解答 ●

1. (B) 2. (A)(C)(D)(E) 3. (A) 4. (C)(D)(E) 5. (D)(E) 6. (A) 7. (A)(B)(D)(E) 8. (B)(C)  
 9. (A)(B)(D) 10. (C)(D)(E) 11. (B)(C) 12. (2)(3)(5)(7)(8)(10)(11)(12)(13)(15)(19)(21)(24) 13. (D) 14. 11.15  
 15. 4.98 16. (A) 17. (a)  $5.3 \times 10^{-6}$  (b)  $1.9 \times 10^{-9}$  (c) 5.28 (d) 0.05 18. 11.7  
 19.  $[OH^-] = 4 \times 10^{-6}$ ,  $[H^+] = 2.5 \times 10^{-9}$  20.  $[OH^-] = 5.3 \times 10^{-6}$  21.  $1.7 \times 10^{-3}\%$   
 22. (A) 23. (B)(D)(E) 24. (A) 25. (B) 26. (C) 27. (1)  $4.0 \times 10^{-3}M$  (2)  $1.60 \times 10^{-5}M$  (3) 100mL  
 28. (D) 29. (A) 30. (a)  $KAl(SO_4)_2$  酸性 (b)  $KHSO_4$  酸性 (c)  $Ca(HCO_3)_2$  鹼性  
 (d)  $NaH_2PO_3$  酸性 (e)  $CuSO_4$  酸性 (f)  $Pb(OH)NO_3$  酸性 31. 酸性：硝酸鎳  $Ni(NO_3)_2$ 、  
 磷酸二氫鈉  $NaH_2PO_4$  中性：氯酸鈉  $NaClO_3$  鹼性：磷酸鈉  $Na_3PO_4$ 、  
 碳酸氫鈉  $NaHCO_3$  32. (B) 33. (E)



# 第4節 緩衝溶液

## 一 緩衝溶液的定義與性質



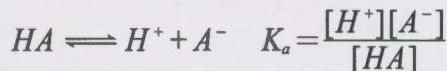
- 緩衝溶液 (*buffer solution*) 是弱酸及其鹽 (共軛鹼) 或弱鹼及其鹽 (共軛酸) 的混合溶液，其  $pH$  值不會因為加入少量的強酸或強鹼而發生大幅度的變化。但若在緩衝溶液中加入大量的強酸或強鹼，使弱酸及其共軛鹼 (或弱鹼及其共軛酸) 之某成分反應殆盡，則該緩衝溶液將喪失緩衝能力，故知緩衝溶液的緩衝能力並非永無窮盡。
- 緩衝對 (*buffer pair*)：弱酸與其鹽 (共軛鹼) 或弱鹼與其鹽 (共軛酸) 的關係稱為緩衝對，目前常用的緩衝對為  $\text{CH}_3\text{COOH}$  與  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{NH}_3$  與  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$  與  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  與  $\text{HPO}_4^{2-}$ 。故  $\text{CH}_3\text{COOH}$  與  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 、 $\text{NH}_3$  與  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$  與  $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  與  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NaHCO}_3$  與  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  等均可以分別配成緩衝溶液，故知緩衝溶液中有 同離子 效應，例如在  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液中加入  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ，則因  $\text{CH}_3\text{COONa}$  解離出  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  而產生同離子效應，導致  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的游離度減小。

## 二 緩衝溶液的配法

- 弱酸 + 弱酸鹽  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$
- 弱鹼 + 弱鹼鹽  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$
- 弱酸 + 強鹼 (少)  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$  (少)
- 弱鹼 + 強酸 (少)  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$  (少)
- 強酸 (少) + 弱酸鹽  $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COONa}$  (少)
- 強鹼 (少) + 弱鹼鹽  $\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{Cl}$  (少)

## 三 緩衝液之 $pH$ 值的計算與原理

- $HA$  為弱酸， $A^-$  為共軛鹼，兩者共存時， $[H^+]$  之求法。



移項整理：
$$[H] = K_a \times \frac{[HA]}{[A^-]}$$

- 緩衝對之比值約為 1 時，且含量遠大於外加之強酸或強鹼時，有最佳的緩衝效果。



3. 當少量強酸加入 ( $HA + A^-$ ) 之緩衝液時，會產生  $H^+ + A^- \longrightarrow HA$  之反應。

即  $[HA]$  微量的增加，而  $[A^-]$  微量的減少

$$[H^+] = K_a \times \frac{([HA] + X)}{([A^-] - X)} \quad \text{其中 } X \ll [HA] \text{ 且 } X \ll [A^-]$$

則  $[H^+]$  與原來相比沒有很大變動，所以  $pH$  變化幅度甚小。

4. 當少量強鹼加入 ( $HA + A^-$ ) 之緩衝液時，會產生  $HA + OH^- \longrightarrow H_2O + A^-$  之反應。

即  $[HA]$  微量的減少， $[A^-]$  微量增加

$$[H^+] = K_a \times \frac{([HA] - Y)}{([A^-] + Y)} \quad \text{其中 } Y \ll [HA] \text{ 且 } Y \ll [A^-]$$

酸 + 強鹼  
2:1 時 效果最好

則  $[H^+]$  與原來相比，沒有很大改變，所以  $pH$  變化非常有限。

5. 緩衝液之稀釋： $pH$  值沒有變化。因為緩衝對之濃度比值沒有改變，因此  $[H^+]$  與  $[OH^-]$  都沒有改變，因此  $pH$  值沒變。

$$[H^+] = \frac{[HA]}{[A^-]} \times K_a \quad \text{加一倍水}$$

$$\Rightarrow \frac{[HA]_{\frac{1}{2}}}{[A^-]_{\frac{1}{2}}} \times K_a = [H^+] \text{ (不變)}$$

#### 四 緩衝液之應用

1. 緩衝液對生物非常重要，如：我們體內的血液便是一種很好的緩衝液，能緩衝由代謝所產生的酸，維持最適合我們生存的  $pH$  (7.40~7.42) 範圍。其緩衝對為  $H_2CO_3 / HCO_3^-$  或  $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$ 。

2. 一些對  $pH$  變化非常敏感的反應（例如酵素催化反應）必須在緩衝液中進行。

緩 衝 溶 液	$pK_a$ ( $pK_b$ )
$CH_2ClCOOH / CH_2ClCOO^-$	2.86
$C_6H_4(COOH)_2 / C_6H_4(COOH)COO^-$	2.95
$H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$	7.20
$H_3BO_3 / H_2BO_3^-$	9.24
$NH_3 / NH_4^+$	9.26
$HCO_3^- / CO_3^{2-}$	10.25

一些不同  $pH$  值的緩衝系統

① 弱

$$\begin{cases} \text{酸 } [H^+] = \sqrt{C_0 \times K_a} \\ \text{鹼 } [OH^-] = \sqrt{C_0 \times K_b} \end{cases}$$

② 緩衝

$$\begin{cases} \text{酸 } [H^+] = \frac{[HA]}{[A^-]} \times K_a \\ \text{鹼 } [OH^-] = \frac{[BOH]}{[B^+]} \times K_b \end{cases}$$

③ 鹽水解

$$\begin{cases} \text{酸 } [H^+] = \sqrt{C_s \times \frac{K_w}{K_b}} \\ \text{鹼 } [OH^-] = \sqrt{C_s \times \frac{K_w}{K_a}} \end{cases}$$

強(弱)  $C_{\text{salt}}$  (鹽濃度)

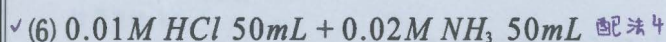
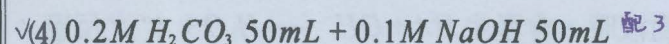
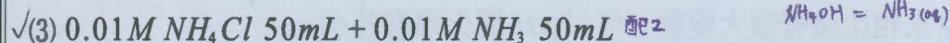
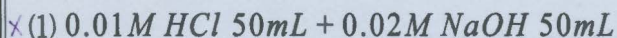
$$\begin{cases} \text{酸 } [H^+] = \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{V_1 + V_2} \\ \text{鹼 } [OH^-] = \frac{C_2 V_2 - C_1 V_1}{V_1 + V_2} \end{cases}$$



## 範例 1

下列各項混合溶液中，何者加入少量強酸或強鹼時，其  $pH$  值沒有大幅改變？

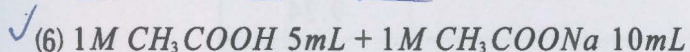
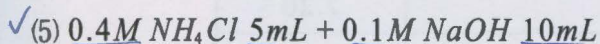
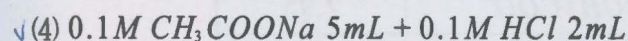
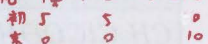
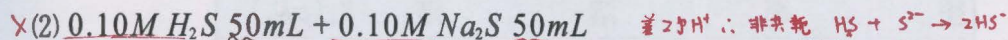
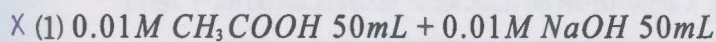
判斷緩衝溶液



【解】

## 演練

下列各項混合溶液中，何者加入少量強酸或強鹼時，其  $pH$  值沒有大幅改變？



## 範例 2

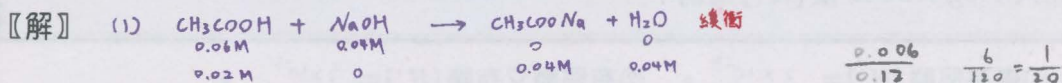
已知  $CH_3COOH$  之  $K_a = 2 \times 10^{-5}$ ，試求下列各小題：

(1)  $0.1M CH_3COOH$  60 mL +  $0.1M NaOH$  40 mL，求  $[H^+]$ 。

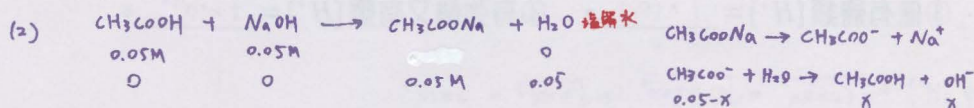
(2)  $0.1M CH_3COOH$  60 mL +  $0.1M NaOH$  60 mL，求  $[H^+]$ 。

(3)  $0.1M CH_3COOH$  40 mL +  $0.1M NaOH$  60 mL，求  $[H^+]$ 。

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

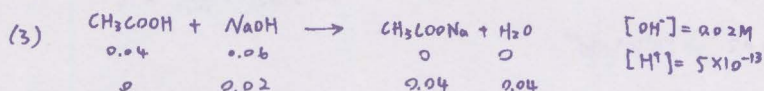


$$[H^+] = \frac{[HA]}{[A^-]} \times K_a = \frac{0.02}{0.04} \times 2 \times 10^{-5} = 1.0 \times 10^{-5}$$



$$[OH^-] = \sqrt{C_0 \times \frac{K_w}{K_a}} = \sqrt{0.05 \times \frac{1 \times 10^{-14}}{2 \times 10^{-5}}} = \frac{1}{2} \times 10^{-5}$$

$$\therefore [H^+] = 2 \times 10^{-9}$$



## 演練

已知  $NH_4OH$  之  $K_b = 2 \times 10^{-5}$ ，試求下列各小題：

(1)  $0.1M HCl$  60 mL +  $0.1M NH_4OH$  40 mL，求  $[H^+]$ 。強酸

(2)  $0.1M HCl$  60 mL +  $0.1M NH_4OH$  60 mL，求  $[H^+]$ 。鹽水

(3)  $0.1M HCl$  40 mL +  $0.1M NH_4OH$  60 mL，求  $[H^+]$ 。緩衝

(1)  $[H^+] = 0.02M$   $\therefore [H^+] = 2 \times 10^{-2}$

(2)  $[H^+] = \sqrt{C_0 \times K_a} = \sqrt{C_0 \times \frac{K_w}{K_b}} = \sqrt{0.05 \times \frac{10^{-14}}{2 \times 10^{-5}}} = 5 \times 10^{-6}$

(3)  $[OH^-] = \frac{[BOH]}{[B^+]} \times K_b$

$$= \frac{0.02}{0.04} \times 2 \times 10^{-5}$$

$$= 1 \times 10^{-5}$$

$$\therefore [H^+] = 1 \times 10^{-9}$$



## 範例 3

在含  $0.2M CH_3COOH$   $100 mL$  中： $(CH_3COOH$  之  $K_a = 2 \times 10^{-5})$

- (1) 最初  $[H^+]$  為何？  
 (2) 加入  $0.4g NaOH$  後  $[H^+]$  為何？  $NaOH = 40$   $0.01 \text{ mole} \rightarrow 0.1M$   
 (3) 加入  $0.8g NaOH$  後  $[H^+]$  為何？  $0.02 \text{ mole} \rightarrow 0.2M$   
 (4) 加入  $1.6g NaOH$  後  $[H^+]$  為何？  $0.04 \text{ mole} \rightarrow 0.4M$

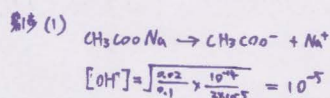
【解】① 僅有弱酸  $[H^+] = 2 \times 10^{-3}$ 。 ② 有弱酸又有鹽  $[H^+] = 2 \times 10^{-5}$ 。

③ 僅有鹽類  $[H^+] = 1 \times 10^{-9}$ 。 ④ 有強酸又有鹽  $[H^+] = 5 \times 10^{-14}$ 。

弱 ①  $[H^+] = \sqrt{C_0 \times K_a} = \sqrt{0.2 \times 2 \times 10^{-5}} = \sqrt{4 \times 10^{-6}} = 2 \times 10^{-3}$

緩 ②  $[H^+] = \frac{[HA]}{[A^-]} \times K_a = \frac{0.1}{0.1} \times 2 \times 10^{-5} = 2 \times 10^{-5}$

☆ ③  $[H^+] = \sqrt{C_s \times \frac{K_w}{K_b}} = \sqrt{C_s \times K_a} = 10^{-9}$



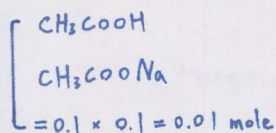
④  $[OH^-] = \frac{0.04 - 0.02}{0.1} = 0.2 \rightarrow [H^+] = 5 \times 10^{-14}$

## 演練

在含  $0.1M CH_3COOH$  及  $0.1M CH_3COONa$   $100 mL$  之緩衝溶液中：

- (1)  $[H^+]$  為何？  $2 \times 10^{-5}$   
 (2) 加入  $0.2$  克  $NaOH$  後  $[H^+]$  為何？  
 (3) 加入  $0.4$  克  $NaOH$  後  $[H^+]$  為何？  
 (4) 加入  $0.8$  克  $NaOH$  後  $[H^+]$  為何？

$$K_a = 2 \times 10^{-5}$$

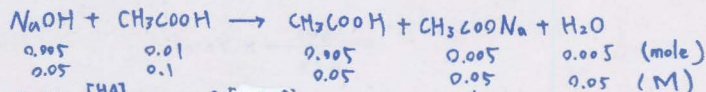


緩 (1)  $[H^+] = \frac{[HA]}{[A^-]} \times K_a$

$\therefore$  起始  $[HA] = [A^-] = 0.1M$

$\therefore [H^+] = K_a = 2 \times 10^{-5} M$

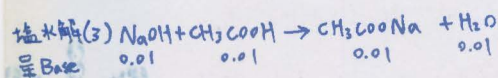
緩 (2)  $\frac{0.2}{40} = 0.005 \text{ mole } NaOH = 0.05M$



$\therefore [H^+] = \frac{[HA]}{[A^-]} \times K_a = \frac{0.1 - 0.05}{0.1 + 0.05} \times K_a = 6.7 \times 10^{-6}$

(4) 剩強鹼  $0.2 - 0.1 = 0.1 M [OH^-]$

$[H^+] = 1 \times 10^{-13} M$



$\therefore K_b [OH^-] \quad [OH^-] = \sqrt{0.2 \times \frac{K_w}{K_a}}$

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

$= 1 \times 10^{-5}$  為  $[OH^-]$

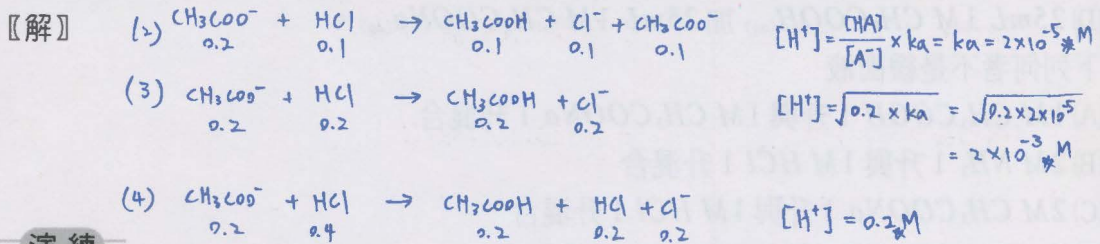
$\therefore [H^+] = 1 \times 10^{-9} M$

1. Weak Acid + Strong Base
- few → buffer solution
  - fit → Salt hydrolysis
  - lots → Strong Base
2. buffer solution + Strong Acid (Weak Base + Salt)
- few → buffer solution
  - fit → weak × 2 √ salt × 2
  - lots → Strong Acid
3. Salt + Strong Acid
- few → buffer solution
  - fit → Weak Acid
  - lots → Strong Acid

範例 4

0.2M CH<sub>3</sub>COONa 溶液 100 mL 中 (CH<sub>3</sub>COOH 之 K<sub>a</sub> = 2 × 10<sup>-5</sup>)，試計算下列各題：

- [H<sup>+</sup>] 爲何?  $[OH^-] = \sqrt{0.2 \times \frac{10^{-14}}{2 \times 10^{-5}}} = 10^{-5}$  [H<sup>+</sup>] = 10<sup>-9</sup>
- 通入 1 × 10<sup>-2</sup> mole HCl<sub>(g)</sub> 後 [H<sup>+</sup>] 爲何? 0.1 M HCl
- 通入 2 × 10<sup>-2</sup> mole HCl<sub>(g)</sub> 後 [H<sup>+</sup>] 爲何? 0.2 M HCl
- 通入 4 × 10<sup>-2</sup> mole HCl<sub>(g)</sub> 後 [H<sup>+</sup>] 爲何? 0.4 M HCl



演練

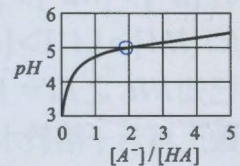
在含 0.1M CH<sub>3</sub>COOH 及 0.1M CH<sub>3</sub>COONa 100 mL 之緩衝溶液中： $\frac{0.1}{0.1} \times K_a = 6 \times 10^{-5}$

- [H<sup>+</sup>] 爲何? 2 × 10<sup>-5</sup>
- 通入 5 × 10<sup>-3</sup> mole HCl<sub>(g)</sub> 後 [H<sup>+</sup>] 爲何?
- 通入 1 × 10<sup>-2</sup> mole HCl<sub>(g)</sub> 後 [H<sup>+</sup>] 爲何? 0.1 M HCl [H<sup>+</sup>] = 0.1
- 通入 2 × 10<sup>-2</sup> mole HCl<sub>(g)</sub> 後 [H<sup>+</sup>] 爲何? 2 × 10<sup>-3</sup> 0.1 M

範例 5

某單質子弱酸 HA，在不同比例之 [A<sup>-</sup>]/[HA] 水溶液中的 pH 值如右圖所示，則此酸之 K<sub>a</sub> 值爲何?

$\frac{[HA]}{[A^-]} \quad \frac{[A^-]}{[HA]}$

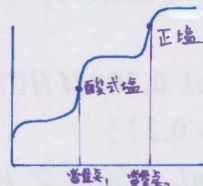


- (A) 5 × 10<sup>-6</sup> (B) 2 × 10<sup>-5</sup> (C) 2 × 10<sup>-4</sup> (D) 5 × 10<sup>-4</sup> 【91 聯】

【解】

$\frac{[A^-]}{[HA]} = 2 \Rightarrow \frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{1}{2}$

$\frac{1}{2} \times K_a = 1 \times 10^{-5}$   
 $K_a = 2 \times 10^{-5}$



演練

- B 人體血液的 pH 值可利用 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 與 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的平衡系統控制，當 pH 值維持在 7.4，即 [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 4.0 × 10<sup>-8</sup> M 時，血液中  $\frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]}$  的比值最接近下列何者? 【90 聯】

(H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的 K<sub>1</sub> = 4 × 10<sup>-7</sup>; K<sub>2</sub> = 5.6 × 10<sup>-11</sup>) (A) 7.2 × 10<sup>-4</sup> (B) 0.093 (C) 11 (D) 1.4 × 10<sup>3</sup>

$$pH = 8 - 0.6$$
  

$$= 8 - 2 \times 0.3$$
  

$$= 8 - 2 \log 2$$
  

$$[H^+] = 4 \times 10^{-8}$$

$$[H^+] = \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} \times K_{a1}$$
  

$$= \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} \times 4 \times 10^{-7}$$

$$\therefore \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} \Rightarrow \frac{1}{10} \div 0.093$$



## 實力的養成

1. 下列何種混合液可視為緩衝溶液？

- (A) 50mL 1M  $CH_3COOH_{(aq)}$  加 25mL 1M  $NaOH_{(aq)}$   
 (B) 50mL 1M  $HCl_{(aq)}$  加 50mL 1M  $NaOH_{(aq)}$   
 (C) 25mL 1M  $CH_3COOH_{(aq)}$  加 50mL 1M  $NaOH_{(aq)}$   
 (D) 25mL 1M  $CH_3COOH_{(aq)}$  加 25mL 1M  $CH_3COONa_{(aq)}$ 。

2. 下列何者不是緩衝液

- (A) 1M  $CH_3COOH$  1升與 1M  $CH_3COONa$  1升混合  
 (B) 2M  $NH_3$  1升與 1M  $HCl$  1升混合  
 (C) 2M  $CH_3COONa$  1升與 1M  $HCl$  1升混合  
 (D) 1M  $CH_3COOH$  1升與 1M  $NaOH$  1升混合。

3. 下列何者為最有效的緩衝液？

- (A) 1.0M  $HC_2H_3O_2$  與 1.0M  $NaC_2H_3O_2$  (B) 1.0M  $NH_4Cl$  與 0.10M  $NH_4Cl$   
 (C) 1.0M  $NH_4Cl$  與 1.0M  $NaC_2H_3O_2$  (D) 0.1M  $HCl$  與 1.0M  $NH_4Cl$ 。

4. 將 0.20M 某一元弱酸 ( $HA$ ) ( $K_a = 1.0 \times 10^{-5}$ ) 溶液與等體積 0.10M  $NaOH$  混合後，溶液中各離子濃度大小順序，下列何者為正確？

- (A)  $[A^-] > [Na^+] > [HA] > [H^+] > [OH^-]$  (B)  $[A^-] > [HA] > [Na^+] > [OH^-] > [H^+]$   
 (C)  $[HA] > [A^-] > [OH^-] > [Na^+] > [H^+]$  (D)  $[HA] > [Na^+] > [A^-] > [H^+] > [OH^-]$ 。

5. 已知  $NH_3$  之  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ，則欲配製  $pH = 9$  之緩衝液，則  $NH_3$  與  $NH_4NO_3$  之  $mol$  數比為若干溶於水中配製而成？

6. 已知丙酸之  $K_a = 1.2 \times 10^{-5}$ ，則 1.00M 丙酸 40.00mL 中加入 60.0mL，0.100M 之  $NaOH$ ，求最後溶液  $[H^+]$ 。

7. 一緩衝液 10.00mL 中含  $CH_3COOH$ 、 $CH_3COOK$ ，其濃度為  $[CH_3COOH] = 1.00M$ ， $[CH_3COOK] = 1.00M$ ，則在此緩衝液中加入：

- (1) 0.50 mL 0.200M 之  $NaOH$  或加入 (2) 0.50 mL 0.200M  $HCl$  後  $pH$  各變為若干？  
 ( $\log 1.8 = 0.26$ ， $\log 1.76 = 0.25$ ， $\log 1.84 = 0.27$ )

8. 已知  $HCOOH$  之  $K_a = 2 \times 10^{-4}$ ，則在 100.00 mL 2.50M 之  $HCOOH$  溶液中加入 2.00M 之  $NaOH$  若干 mL，則可配製成  $pH = 4$  之緩衝液？

9. 加 0.001mole  $NaOH$  於 0.5M  $CH_3COOH$  及 0.5M  $CH_3COONa$  之混合液 100mL 中，平衡時  $[H^+] = ?$  ( $CH_3COOH$  之  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ )

- (A)  $1.2 \times 10^{-4} M$  (B)  $1.4 \times 10^{-6} M$  (C)  $1.7 \times 10^{-5} M$  (D)  $1.4 \times 10^{-2} M$  (E)  $1.9 \times 10^{-4} M$ 。



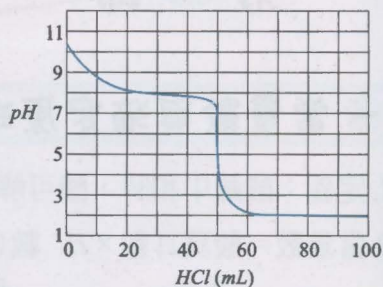
10. 某弱酸  $HA$  水溶液  $40\text{ mL}$ ，用  $0.1\text{ M NaOH}_{(aq)}$   $80\text{ mL}$  滴定，恰達當量點，當加入  $60\text{ mL NaOH}_{(aq)}$  時，混合液之  $pH = 5$ ，求  $HA$  之  $K_a$  值。
11.  $0.1\text{ M}$  之  $CH_3COOH$  與  $0.1\text{ M}$  之  $CH_3COONa$  之緩衝溶液，其  $pH = 4.75$ ，若將其溶液沖稀 10 倍所得溶液的  $pH$  是：  
(A) 4.75 (B) 0.47 (C) 7 (D) 3.75 (E) 5.75。
12. 某有機酸  $HA$  的  $K_a$  為  $1 \times 10^{-5}$ ，則下列敘述何者正確？  
(A)  $0.1\text{ M}$  的  $HA$  溶液之  $pH = 3$   
(B)  $0.1\text{ M}$  的  $HA$  加水稀釋，若體積增加 10 倍，則解離度也增加 10 倍  
(C)  $0.1\text{ M}$  的  $HA$  稀釋為 100 倍時， $[H^+]$  約為未稀釋前的  $\frac{1}{10}$  倍  
(D)  $0.1\text{ M}$  的有機酸  $50\text{ mL}$  加  $0.1\text{ M}$  的  $NaOH$   $50\text{ mL}$  時，溶液之  $pH$  近於 6  
(E)  $0.1\text{ M}$  的有機酸  $100\text{ mL}$  中加入該酸的鈉鹽  $0.02\text{ mole}$  後，再加少量  $NaOH$  或  $HCl$  時，溶液之  $pH$  大約在 5.3 左右
13. 欲使  $500\text{ mL}$  之  $0.30\text{ M CH}_3\text{COOH}$  溶液變成  $pH = 5$  之緩衝液，須加入  $NaOH$  若干克？( $Na = 23$ ， $CH_3COOH$  之  $K_a = 2 \times 10^{-5}$ )
14. 須若干克  $NaOH$  (式量 40.0) 加到含  $0.600\text{ mole H}_2A$  之 1 升溶液中以製備  $1.12 \times 10^{-10}\text{ M}$   $[H^+]$  的緩衝溶液？ $H_2A$  之  $K_{a1}$ 、 $K_{a2}$  依次為  $2.24 \times 10^{-6}$ 、 $2.24 \times 10^{-10}$ 。
15. 若  $0.010\text{ M CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$  中， $CH_3COOH$  之解離度為 4.0%，若於此水溶液  $500\text{ mL}$  中再加入  $0.020\text{ mole}$  之  $CH_3COONa_{(aq)}$ ，則其中之  $pH$  值為：  
(A) 5.7 (B) 5.4 (C) 5.1 (D) 4.0 (E) 3.4。
16. 某緩衝溶液含等莫耳  $X^-$  與  $HX$ 。已知  $X^-$  的  $K_b$  為  $10^{-10}$ ，則此緩衝溶液的  $pH$  值為  
(A) 4 (B) 7 (C) 10 (D) 14。
17. 若  $H_2CO_3$  在血液中之  $K_a$  為  $8.0 \times 10^{-7}$ ，則保持血液的  $pH$  在 7.4 所需之  $[HCO_3^-] / [H_2CO_3] = ?$
18. 試求  $pH = 5$  之緩衝液中  $[HC_2H_3O_2] / [C_2H_3O_2^-]$  比值。(乙酸  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ )。
19. 單質子弱酸  $HA$ ，其  $K_a = 2 \times 10^{-5}$ ，今取  $25\text{ mL}$   $1.0\text{ M}$  之該弱酸鹽  $NaA$  溶液與  $50\text{ mL}$   $1.0\text{ M}$  的  $HA_{(aq)}$  混合後，再加水稀釋至  $150\text{ mL}$  時，溶液的  $pH$  值近於： $(\log 2 = 0.3)$   
(A) 2.6 (B) 3.3 (C) 4.4 (D) 5.0 (E) 5.6。
20. 下列何溶液之  $pH$  值最高？( $CH_3COOH$  之  $K_a$  為  $1.8 \times 10^{-5}$ ) 【78 聯】  
(A)  $1.8 \times 10^{-5}\text{ M}$  之  $HCl_{(aq)}$  (B) 溶液內含  $0.10\text{ M}$  之  $CH_3COOH$  與  $0.10\text{ M}$  之  $CH_3COONa$   
(C)  $0.10\text{ M}$  之  $CH_3COOH$  (D) 溶液內含  $0.10\text{ M}$  之  $CH_3COOH$  與  $0.20\text{ M}$  之  $CH_3COONa$ 。
21. 當  $25\text{ mL}$  的  $0.10\text{ M HCl}$  加入  $25\text{ mL}$  的  $0.10\text{ M}$  醋酸鈉均勻混合後水溶液，其成份與下列何者最相近？  
(A)  $pH = 7.0$  的乙酸溶液  $50\text{ mL}$



- (B) 25mL 0.10M NaOH 加入 25mL 0.10M 醋酸的混合溶液  
 (C) 含 0.05M 的醋酸與 0.05M 的食鹽混合溶液 50mL  
 (D) 0.05M 的氯化鈉溶液 50mL。 【80 聯】
22. 將 1.0 毫升的 0.20M 的鹽酸溶液分別加入 4.0 毫升下列各溶液中，何者的 pH 值改變最小？  
 (A) 純水 (B) 醋酸 (0.10M) 和醋酸鈉 (0.10M) 的緩衝液 (醋酸的  $K_a$  值為  $1.8 \times 10^{-5}$ )  
 (C) 0.10M 的氫氧化鈉溶液 (D) 0.10M 的硫酸溶液。 【77 聯】
23. 緩衝溶液在生物或其它對酸鹼度敏感的系統是非常重要的，其 pH 值不會因少量酸或鹼的加入而大幅度的改變，其原理是：  
 (A) 水合反應 (B) 共同離子效應 (C) 酸鹼中和 (D) 稀釋作用。 【86 聯】
24. 將 0.01 莫耳的 HCl 氣體完全溶入 1 升的下列各水溶液中，何者的 pH 值變化最小？  
 (A) 0.01M  $CH_3COOH$  (B) 含有 0.01M  $CH_3COOH$  和 0.01M  $CH_3COONa$   
 (C) 0.5M  $CH_3COONa$  (D) 含有 0.5M  $CH_3COOH$  和 0.5M  $CH_3COONa$ 。 【87 聯】
25. 將下列各溶液混合，何者可以形成緩衝溶液？  
 (A) 100 毫升 0.1M  $NH_4Cl$  和 100 毫升 0.1M NaOH  
 (B) 100 毫升 0.1M  $NH_4Cl$  和 50 毫升 0.1M HCl  
 (C) 100 毫升 0.1M  $NH_4Cl$  和 75 毫升 0.1M NaOH  
 (D) 100 毫升 0.1M  $NH_4Cl$  和 200 毫升 0.1M HCl  
 (E) 100 毫升 0.1M  $NH_4Cl$  和 200 毫升 0.1M NaOH。 【89 聯】
26. 下列何者是緩衝溶液：  
 (A) 50 毫升 0.4M 氨水和 50 毫升 0.2M HCl 的混合液  
 (B) 50 毫升 0.2M NaOH 和 50 毫升 0.4M  $NH_4Cl$  的混合液  
 (C) 50 毫升 0.4M HCl 和 50 毫升 0.2M NaOH 的混合液  
 (D) 50 毫升 0.2M  $KH_2PO_4$  和 50 毫升 0.2M  $K_2HPO_4$  的混合液  
 (E) 50 毫升 0.2M HCl 50 毫升 0.2M NaOH 的混合液。 【89 模】
27. 混合 60.0mL、0.100M  $NH_3$  和 40.0mL、0.100M  $NH_4Cl$  配成緩衝液的 pH 值為若干？ ( $NH_3$  之  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ )
28. 已知醋酸之  $K_a = 1.81 \times 10^{-5}$ ，一緩衝液含 1.00M 醋酸及 1.00M 醋酸鈉，則：  
 (1) 該溶液的 pH 值為若干？  
 (2) 在此一升緩衝液中加入 0.0100 莫耳 HCl 後，溶液的 pH 值為若干？  
 (3) 在此一升緩衝液中加入 0.0100 莫耳 NaOH 後，溶液的 pH 值為若干？

29. 甲酸 ( $HCOOH$ )  $K_a = 1.7 \times 10^{-4}$ , 0.025 莫耳甲酸和 0.018 莫耳甲酸钠, 共溶成一升溶液, 則溶液  $pH$  值為若干? 若取 0.10M  $NaOH$  50 毫升加入該溶液中, 則溶液  $pH$  值變為若干?

30. 若以 0.01M 的鹽酸滴定  $NaQ$  的水溶液 50.0mL 時, 溶液的  $pH$  值變化如右圖。求  $HQ$  的  $K_a$  值應接近於下列的哪一個選項? ( $NaQ$  是  $HQ$  的共軛鹼,



$$K_a = \frac{[H^+]_{aq}[Q^-]_{aq}}{[HQ]_{aq}}$$

(A)  $1 \times 10^{-2}M$  (B)  $1 \times 10^{-4}M$  (C)  $1 \times 10^{-5}M$

(D)  $1 \times 10^{-8}M$  (E)  $1 \times 10^{-10}M$  【92 聯】

31. 在室溫, 將 0.10M 的  $HCl$  水溶液逐漸滴入 0.10M 的  $NH_3$  水溶液 50mL 中, 並經混合均勻。下列有關溶之敘述, 何者正確? ( $NH_3$  水溶液的  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ )

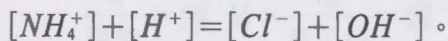
(A) 初始 0.10M 的  $NH_3$  水溶液, 其  $[H^+]$  值約為  $1.3 \times 10^{-3}M$

(B) 加入 20mL 的  $HCl$  水溶液後, 可成為緩衝溶液

(C) 加入 60mL 的  $HCl$  水溶液後, 溶液的  $[H^+]$  值約為  $9.1 \times 10^{-3}M$

(D) 加入  $HCl$  水溶液到達當量點時, 溶液的  $pH$  值為 7.0

(E) 加入  $HCl$  水溶液, 無指示劑狀況下, 溶中的離子濃度, 必遵守



【93 指考】

32. 弱酸 ( $HA$ ) 與弱酸鹽 ( $NaA$ ) 可配製成緩衝溶液。有一弱酸的解離常數  $K_a = 1 \times 10^{-4}$ , 若配製成  $pH 5.0$  的緩衝溶液, 則溶液中的弱酸與弱酸鹽濃度的比值為何? (即  $[HA][NaA]$ )

(A) 1/1000 (B) 1/100 (C) 1/10 (D) 1 (E) 10。

【94 指考】

### 解答

- |              |              |          |                        |               |                         |             |
|--------------|--------------|----------|------------------------|---------------|-------------------------|-------------|
| 1. (A)(D)    | 2. (D)       | 3. (A)   | 4. (A)                 | 5. 1 : 1.8    | 6. $6.8 \times 10^{-5}$ | 7. (1) 4.75 |
| (2) 4.735    | 8. 83mL      | 9. (C)   | 10. $3 \times 10^{-5}$ | 11. (A)       | 12. (A)(C)(E)           | 13. 4 克     |
| 14. 40       | 15. (B)      | 16. (A)  | 17. 20                 | 18. 0.56      | 19. (C)                 | 20. (D)     |
| 21. (C)      | 22. (D)      | 23. (B)  | 24. (D)                | 25. (C)       | 26. (A)(B)(D)           | 27. 9.43    |
| 28. (1) 4.74 | 29. (1) 3.63 | (2) 3.83 | 30. (D)                | 31. (B)(C)(E) | 32. (C)                 |             |