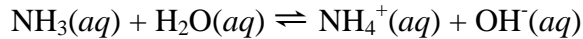


F.6S

1. 在 298 K 時，0.20 M 的氨水 (aqueous ammonia) 的 pH 值為 11.48。試計算下列反應在 298 K 時的平衡常數 (equilibrium constant) K_b ：



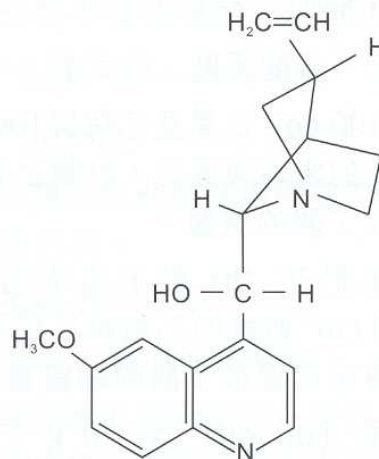
已知在 298 K 時， $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ 。

2. 已知：在 298 K 時，

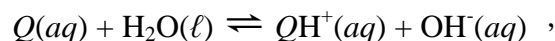


計算以下溶液的 pH 值。

- (a) 含有 0.10 M $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ 的水溶液 (aqueous solution)；
 (b) 含有 0.050 M $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COONa}$ 和 0.050 M $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ 的水溶液；
 (c) 在 1.0 dm^3 的 (b) 的溶液中加入 了 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 固態 (solid state) NaOH 。
3. (a) 把 pH 值為 2.00 的 200 cm^3 溶液加進 300 cm^3 的 0.03 M 氫氯酸 (hydrochloric acid)，計算溶液最終的 pH 值。
 (b) 0.063 M 次溴酸 (hypobromous acid, HOBr) 溶液的 pH 值是 4.95。計算它的 K_a 。
 (c) 奎寧 (Quinine) ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$) 是從金雞納樹皮 (*Cinchona bark*) 衍生出來的最重要生物鹼 (alkaloid)，它可以作為抗瘧疾的藥物 (antimalarial drug)。下圖是奎寧的結構：



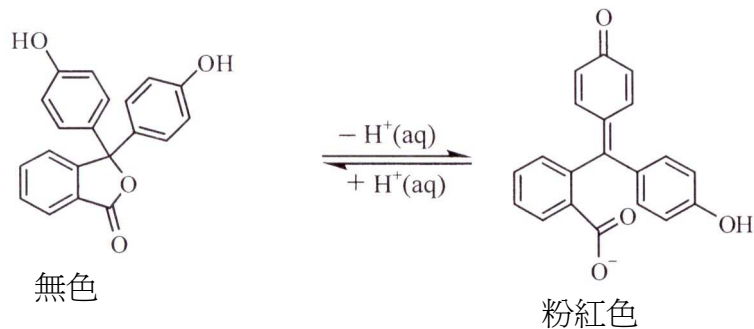
奎寧的 $\text{p}K_{b_1}$ 是 5.1，而 $\text{p}K_{b_2}$ 是 9.7。如果 1 g 奎寧能夠溶解在 1.9 L 的水中，計算飽和的奎寧水溶液 (saturated quinine aqueous solution) 的 pH 值。只須考慮 $\text{p}K_{b_1}$ 所涉及的反應



其中 Q 代表奎寧。

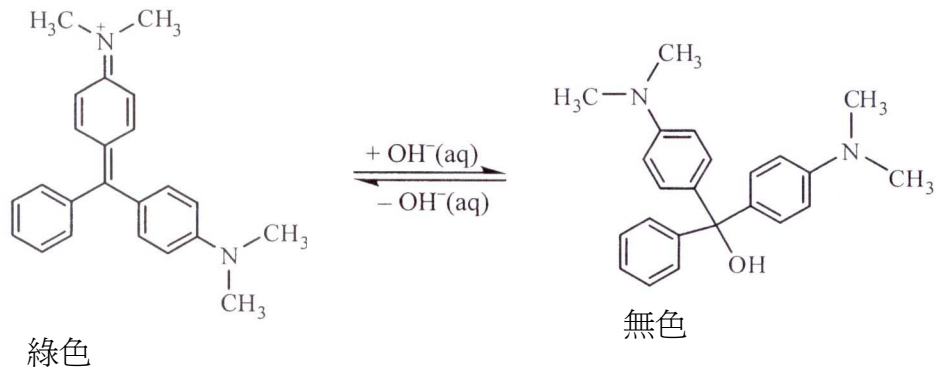
4. 酚酞 (phenolphthalein) 和孔雀石綠 (malachite green) 都是酸鹼指示劑 (acid-base indicator)。在 pH 6 至 8 的溶液中，酚酞呈無色；但在 pH 10 至 12 的溶液中則呈粉紅色。

酚酞體系 (phenolphthalein system) :



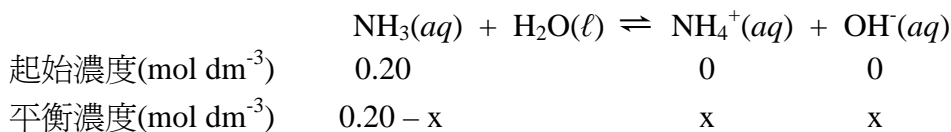
孔雀石綠名稱的由來是它的顏色與孔雀石礦石 (malachite) $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 相近。在 pH 7 至 10 的溶液中，孔雀石綠呈綠色；但在 pH 13 至 14 的溶液中則呈無色。孔雀石綠常用作皮革和絲的染料 (dye)，並在養魚業中用作殺真菌劑 (fungicide) 及驅蟲劑 (insecticide)。

孔雀石綠體系 (malachite green system) :



有一個酚酞和孔雀石綠的乙醇水溶液 (ethanolic aqueous solution)。建議怎樣可從該溶液中分離出酚酞和孔雀石綠。寫出各項預期的觀察結果，並解釋你的答案。

1. 由於氨為一弱鹼，大部分溶解了的 NH_3 仍然會以 NH_3 分子形式存在。所以在溶液中主要的粒子是 NH_3 和 H_2O 。



由於 $\text{pH} = 11.48$ ， $\text{pOH} = 14 - 11.48 = 2.52$

$$x = [\text{OH}^-] = 10^{-2.52} = 3.02 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\begin{aligned} K_b &= \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(3.02 \times 10^{-3})^2}{0.2 - 3.02 \times 10^{-3}} \\ &= 4.63 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

2. (a)
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]}$$

假設 $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}] = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$1.5 \times 10^{-5} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / 0.1$$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.225 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 2.91$$

(b) 假設 $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-] = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}] = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$1.5 \times 10^{-5} = (0.05)[\text{H}_3\text{O}^+] / (0.05)$$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 4.82$$

(c) 在加入 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}$ 固體時，

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-] = (0.05 + 1.0 \times 10^{-3}) \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}] = (0.05 - 1.0 \times 10^{-3}) \text{ mol dm}^{-3}$$

$$1.5 \times 10^{-5} = (0.051)[\text{H}_3\text{O}^+] / (0.049)$$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.44 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 4.84$$

3. (a)

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+(aq)]$$

$$2.00 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+(aq)]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+(aq)] = 0.01 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \text{在 } 200 \text{ cm}^3 \text{ 溶液中, } \text{H}_3\text{O}^+(aq) \text{ 的摩爾數} &= 0.01 \text{ M} \times 200 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \\ &= 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{在 } 0.03 \text{ M HCl 中, } \text{H}_3\text{O}^+(aq) \text{ 的摩爾數} &= 0.03 \text{ M} \times 300 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \\ &= 9 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{溶液中 } \text{H}_3\text{O}^+(aq) \text{ 的總摩爾數} &= (2 \times 10^{-3} + 9 \times 10^{-3}) \text{ mol} \\ &= 0.011 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore [\text{H}_3\text{O}^+(aq)] &= \frac{0.011 \text{ mol}}{(200 + 300) \times 10^{-3} \text{ dm}^3} \\ &= 0.022 \text{ M} \end{aligned}$$

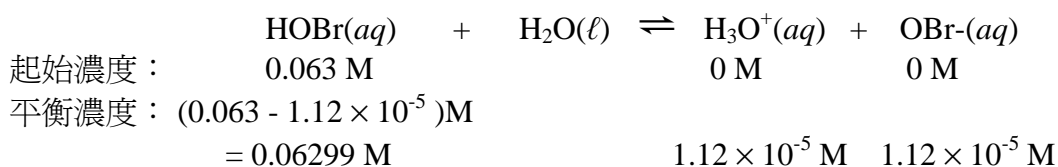
$$\begin{aligned} \therefore \text{溶液最終的 pH 值} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+(aq)] \\ &= -\log (0.022) \\ &= 1.66 \end{aligned}$$

(b)

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+(aq)]$$

$$4.95 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+(aq)]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+(aq)] = 1.12 \times 10^{-5} \text{ M}$$



$$\therefore K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(aq)][\text{OBr}^-(aq)]}{[\text{HOBr}(aq)]}$$

$$= \frac{(1.12 \times 10^{-5})^2}{0.06299}$$

$$= 1.99 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

(c)

$$\text{p}K_{b_1} = 5.1$$

$$-\log K_{b_1} = 5.1$$

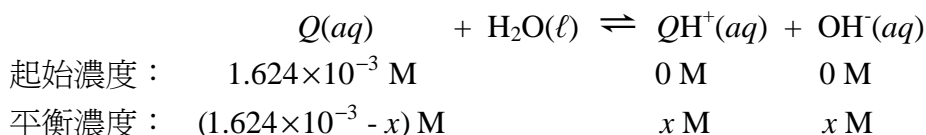
$$K_{b_1} = 7.943 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\begin{aligned} Q(aq) \text{ 的摩爾數} &= \frac{1 \text{ g}}{(12.0 \times 20 + 1.0 \times 24 + 14.0 \times 2 + 16.0 \times 2) \text{ g mol}^{-1}} \\ &= 3.086 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$[Q(aq)] = \frac{3.086 \times 10^{-3} \text{ mol}}{1.9 \text{ dm}^3}$$

$$= 1.624 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

設 $x \text{ M}$ 為平衡時 $\text{OH}^-(aq)$ 的濃度。



$$K_{b_1} = \frac{[QH^+(aq)][OH^-(aq)]}{[Q(aq)]}$$

$$7.943 \times 10^{-6} = \frac{x^2}{1.624 \times 10^{-3} - x}$$

$$x^2 + 7.943 \times 10^{-6} x - 1.290 \times 10^{-8} = 0$$

$$x = 1.097 \times 10^{-4} \text{ 或 } -1.176 \times 10^{-4} \text{ (捨去)}$$

$$\therefore [OH^-(aq)] = 1.097 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [OH^-(aq)]$$

$$= -\log (1.097 \times 10^{-4})$$

$$= 3.96$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$= 14 - 3.96$$

$$= 10.04$$

4. 調校混合物的 pH 值至低於 9 (或是加入稀酸), ½
- 接著把乙氧基乙烷加進混合物, ½
- 孔雀石綠以陽離子形式存在, 遂溶於水相成綠色溶液, 1
- 酚酞則以非離子形式存在, 故溶於醚相得到無色溶液, 1
- 利用分液漏斗把兩個液層分離。 1
- 其他答案:
- 調校混合物的 pH 值至高於 11 (或是加入稀鹼), 接著把乙氧基乙烷加進混合物,
- 孔雀石綠以非離子形式存在, 遂溶於醚相成無色溶液,
- 酚酞則以陰離子形式存在, 故溶於水相得到粉紅色溶液,
- 利用分液漏斗把這兩個液層分離。