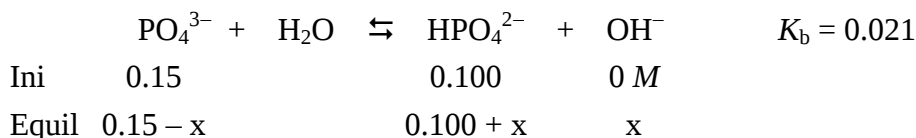


一個有趣的酸鹼平衡迷思

(蔡蘊明於 2014/11/14)

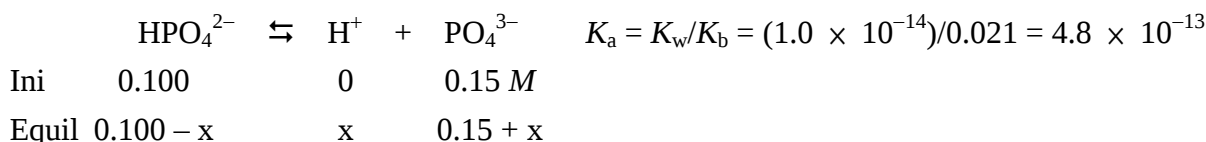
今日課後與阿明同學討論時，注意到一個有趣的問題，狀況如下：當我們計算一個 $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ 的系統之 pH 值時，已知初始條件為 $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.100 \text{ M}$, $[\text{PO}_4^{3-}] = 0.15 \text{ M}$ ，習題解答提供的方法是



$$\text{套入平衡常數 } K_b = \frac{(0.100 + x)x}{0.15 - x} = 0.021$$

$$\text{解出 } x = 0.020 \text{ M} = [\text{OH}^-]$$

然而阿明決定採取另一個方法來計算，他列了下面的式子



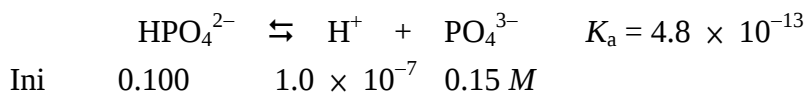
$$\text{套入平衡常數 } K_a = \frac{x(0.15 + x)}{0.100 - x} = 4.8 \times 10^{-13}$$

$$\text{假設 } x \text{ 很小，則 } x = 3.2 \times 10^{-13} = [\text{H}^+]$$

$$\text{利用 } K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ 算出來 } [\text{OH}^-] = 0.031 \text{ M}$$

此數值與上述解答的作法顯然有很大的差異，那麼阿明的作法出了什麼問題呢？

現在檢驗一下阿明算出的 $[\text{H}^+]$ ，竟然小於純水中的 $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ ，這顯然是一個問題所在，那麼是否我們應將之改變如下



$$\text{以這個初始狀態來計算 } Q \text{ 值： } Q = \frac{(1.0 \times 10^{-7})(0.15)}{0.100} = 1.5 \times 10^{-7} \gg K_a$$

代表平衡是要往左偏動的，這已經與我們平常計算的方向相反了，如果各位還有興趣玩下去，可以嘗試列式算算看。然而真正重要的是回來檢討一下，不難發現，一開始 $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ 的系統就是一個鹼性條件，因此從 K_b 的平衡式著手是最正確的抉擇，阿明逆勢而為，改用酸性狀態的平衡式來處理問題，又忽略了一開始水可以提供的質子濃度，導致得到錯誤的結果。

從這個迷思來看，我們的結論是計算酸鹼的 pH 值時，先簡單的分析一下狀況，然後決定要用 K_a 還是 K_b 所對應的平衡式來處理問題，這樣才是最有效的作法。