

以小求大還是由大求小呢

(蔡蘊明於 2014/11/18)

有學生阿明問了我一個有趣的問題：將 100.0 mL 的 $1.0 \times 10^{-4} M$ $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ 與 100.0 mL 的 $8.0 M$ NaF 混合，求取平衡時 Be^{2+} , F^- ，以及 BeF_4^{2-} 的濃度，而且已知

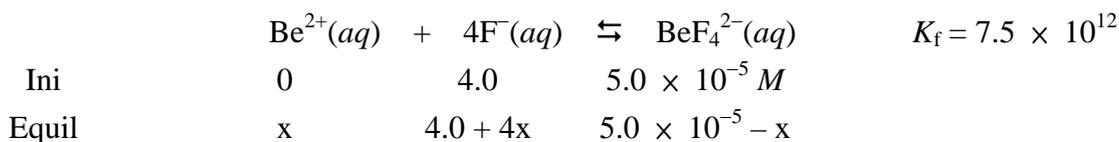


要解這個問題，讓我們先作一點分析，首先相同體積溶液相混，濃度減半，所以混合後這兩個強電解質提供了 $5.0 \times 10^{-5} M$ Be^{2+} ，以及 $4.0 M$ F^- 。其次，因為 K_f 很大， F^- 的濃度也相對的高，上式所列的平衡幾乎是完全偏向右方的，因此現在先假設所有的 Be^{2+} 完全反應，將得到 $5.0 \times 10^{-5} M$ BeF_4^{2-} ；雖然消耗了 $4(5.0 \times 10^{-5} M)$ 的 F^- ，但這對 $4.0 M$ F^- 而言幾乎是沒改變，這就可以讓我們將此二數值代入 K_f ，即可求出 $[\text{Be}^{2+}]$ ，如下：

$$K_f = 7.5 \times 10^{12} = \frac{[\text{BeF}_4^{2-}]}{[\text{Be}^{2+}][\text{F}^-]^4} = \frac{5.0 \times 10^{-5}}{[\text{Be}^{2+}](4.0)^4}$$

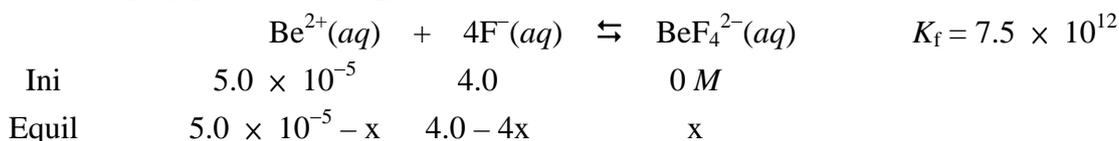
依此解出 $[\text{Be}^{2+}] = 2.6 \times 10^{-20} M$ 。

習題解答的作法是設定如下的初始狀態 (ini)：



假設 x 很小，則 $4.0 + 4x \sim 4.0 M$, $5.0 \times 10^{-5} - x \sim 5.0 \times 10^{-5} M$ ，最後得到同樣的答案。

然而阿明決定設定另一初始狀態來處理：



這個做法是很難得到結果的，因為最開始的分析就知道 Be^{2+} 大部分反應過去， x 將會是趨近於 $5.0 \times 10^{-5} M$ 的數值，如此算到最後將會算出 $[\text{Be}^{2+}] = 0$ 的奇怪結果！

真的計算一下，假設 $4.0 - 4x \sim 4.0 M$ ，

$$K_f = 7.5 \times 10^{12} = \frac{[\text{BeF}_4^{2-}]}{[\text{Be}^{2+}][\text{F}^-]^4} = \frac{x^2}{[5.0 \times 10^{-5} - x](4.0)^4}$$

的確解出 $x = 0 M$ 的奇怪結果。

檢討一下兩種方法的不同，習題解答的作法，是從平衡達到時主要的物種來計算最後只剩一點點的 Be^{2+} ；而阿明卻要從平衡達到時只剩下很微量的 Be^{2+} ，去估算相對很大的 BeF_4^{2-} ，注定了失敗。

我在想，人生不亦如此嗎，從大數去求小數易如反掌，從小數去求大數則絕非易事，嗟乎！