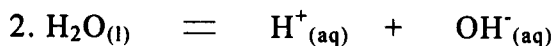
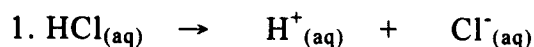


第 1 章 緒論

1.1 研究緣起

酸鹼反應在共同離子效應影響下，實屬於一種複雜的反應系統，例如在氫氯酸水溶液(HCl/H₂O)中，基本上，化學試劑應包括：氫氯酸(HCl_(aq))及水(H₂O_(l))兩種。氫氯酸(HCl_(aq))係屬於強酸，其在水溶液中可完全解離成 H⁺_(aq) 及 Cl⁻_(aq)；水(H₂O_(l))係屬於弱酸或弱鹼，可進行化學解離平衡反應，部分解離成 H⁺_(aq) 及 OH⁻_(aq)。因此，在氫氯酸水溶液(HCl/H₂O)中，可能發生的化學反應，應包括氫氯酸(HCl_(aq))的化學解離反應及水(H₂O_(l))的化學解離平衡反應，其中化學反應式可表示為：

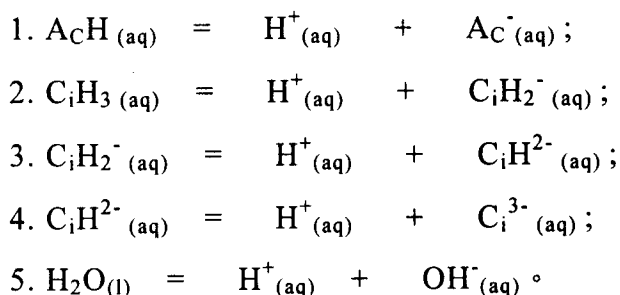


在氫氯酸水溶液(HCl/H₂O)中，化學成分應包括：

1. H⁺_(aq) (由 HCl_(aq) 及 H₂O_(l) 解離所得)；
2. Cl⁻_(aq) (由 HCl_(aq) 解離所得，為 HCl_(aq) 的共軛鹼)；
3. H₂O_(l) (為弱酸或弱鹼)；
4. OH⁻_(aq) (由 H₂O_(l) 解離所得)。

在乙酸及檸檬酸的水溶液(A_CH/C_iH₃/H₂O)中，基本上，化學試劑應包括：乙酸(A_CH)、檸檬酸(C_iH₃)及水(H₂O)三種。乙酸(A_CH)為單質子酸且屬於弱酸，其在水溶液中進行化學解離平衡反應，部分解離成 H⁺_(aq) 及 A_C⁻_(aq)；檸檬酸(C_iH₃)為三質子酸且屬於弱酸，其在水溶液中進行化學解離平衡反應，部分解離成 H⁺_(aq)、C_iH₂⁻_(aq)、C_iH²⁻_(aq) 及 C_i³⁻_(aq)；水(H₂O_(l))係屬於弱酸或弱鹼，可進行化學解離平衡反應，部分解離成 H⁺_(aq) 及 OH⁻_(aq)。因此，在乙酸及檸檬酸的水溶液

($\text{AcH}/\text{C}_i\text{H}_3/\text{H}_2\text{O}$)中，可能發生的化學反應，應包括乙酸(AcH)、檸檬酸(C_iH_3)及水($\text{H}_2\text{O}_{(l)}$)的化學解離平衡反應，其中化學反應式可表示為：



在乙酸及檸檬酸的水溶液($\text{AcH}/\text{C}_i\text{H}_3/\text{H}_2\text{O}$)中，化學成分應包括：

1. $\text{AcH}_{(aq)}$ (為單質子酸且屬於弱酸);
2. $\text{H}^+_{(aq)}$ (由 $\text{AcH}_{(aq)}$ 、 $\text{C}_i\text{H}_3_{(aq)}$ 、 $\text{C}_i\text{H}_2^-_{(aq)}$ 、 $\text{C}_i\text{H}^{2-}_{(aq)}$ 及 $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ 解離所得);
3. $\text{Ac}^-_{(aq)}$ (由 $\text{AcH}_{(aq)}$ 解離所得，為 $\text{AcH}_{(aq)}$ 的共軛鹼);
4. $\text{C}_i\text{H}_3_{(aq)}$ (為三質子酸且屬於弱酸);
5. $\text{C}_i\text{H}_2^-_{(aq)}$ (由 $\text{C}_i\text{H}_3_{(aq)}$ 解離所得，為 $\text{C}_i\text{H}_3_{(aq)}$ 的共軛鹼);
6. $\text{C}_i\text{H}^{2-}_{(aq)}$ (由 $\text{C}_i\text{H}_2^-_{(aq)}$ 解離所得，為 $\text{C}_i\text{H}_2^-_{(aq)}$ 的共軛鹼);
7. $\text{C}_i^{3-}_{(aq)}$ (由 $\text{C}_i\text{H}^{2-}_{(aq)}$ 解離所得，為 $\text{C}_i\text{H}^{2-}_{(aq)}$ 的共軛鹼);
8. $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ (為弱酸或弱鹼);
9. $\text{OH}^-_{(aq)}$ (由 $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ 解離所得)。

1.2 研究目的

本研究的主要目的包括：

1. 針對酸鹼反應問題，提出合理的解答。
2. 建立酸鹼反應系統的分析方法。
3. 針對酸鹼反應問題，提出合理的解釋。
4. 列舉酸鹼反應的基本普遍規律及先行條件，作為該單元的教學重點。

第 2 章 文獻探討

2.1 解釋的演繹模型(Deductive Pattern of Explanation)

根據「科學方法百科」(王海山, 王續琨, 民 87)的記述, 解釋的演繹模型通常把事件包攝於普遍規律(或定律)之中, 以解釋該事件為什麼會發生的一種模型。該模型又稱為演繹規律模型或覆蓋模型, 簡稱為 D-N 模型。該模型主要說明某現象(E)是在那些先行條件(C)下, 根據那些普遍規律(L)發生的。如果設 C_1, C_2, \dots, C_n 為先行條件, L_1, L_2, \dots, L_n 為普遍規律, 那麼這個模型可用公式表示為:

$$(C_1, C_2, \dots, C_n) \ \&$$

$$(L_1, L_2, \dots, L_n) \rightarrow E$$

公式的前項是說明者, 後項是被說明者, 箭頭表示邏輯的演繹。

這個模型也可寫成如下公式:

1. 普遍規律 L_1, L_2, \dots, L_n	說明者
2. 先行條件 C_1, C_2, \dots, C_n	
3. 結論 E	被說明者

舉例來說:

1. 普遍規律(L): 在任何情況下, 如把一張藍色石蕊試紙置於酸性溶液中, 該藍色石蕊試紙就會變成紅色;
2. 先行條件(C): 把一張藍色石蕊試紙置於酸性溶液中;
3. 結論(E): 藍色石蕊試紙變成紅色。

2.2 解釋的實例

根據「關於世界的問答：科學說明」(陸健體，民 83)的記述，清楚的提出一個演繹說明的例子。將冰水倒進一個玻璃杯內，我們發現，片刻後杯外壁出現一層小水珠。為什麼會出現這種現象？對於這樣一個「為出麼」問題，一個充分的科學說明是這樣的：

1. 每當任一容積的含水蒸氣的空氣溫度降低，以致大氣中的水蒸氣密度大於該溫度下空氣中水蒸氣的飽和密度時，在氣溫也降至這個飽和點的地方，大氣中的水蒸氣就會凝聚成液態水。
2. 在玻璃杯周圍的空氣中含有水蒸氣。
3. 當冰水倒入玻璃杯之後，緊靠玻璃杯外側的那一層空氣的溫度降低了。
4. 當溫度降低之前，這一層空氣中水蒸氣的密度比溫度降低後這層空氣水蒸氣飽和密度要大。
5. 因此，這一層空氣中的水蒸氣在玻璃杯表面凝聚成水滴。

在這一個科學說明當中，前四個語句構成了說明者，第五個語句是被說明者。在說明者當中，語句 1 是普遍規律，語句 2、3 及 4 是先行條件，從說明者當中可以邏輯地推導出被說明者，從而得到對「為出麼」問題的科學說明。

2.3 試劑的化學性質

根據「化學化工藥學大辭典」(黃天守，民 78)及「Hawley's Condensed Chemical Dictionary」(Lewis, 1997)等參考資料，所提供氫氯酸(Hydrogen Chloride, HCl)、水(H₂O)、乙酸(acetic acid, AcH, CH₃COOH)及檸檬酸(citric acid, C₆H₈O₇, HOOCCH₂C(OH)(COOH)CH₂COOH)

等試劑的化學性質，整理如下：

2.3.1 氫氯酸(Hydrogen Chloride, HCl)

氫氯酸($\text{HCl}_{(\text{aq})}$)屬於強酸，在水溶液中可完全解離成 $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 及 $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ，且其化學反應式可表示為： $\text{HCl}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ 。

2.3.2 水(H_2O)

水 $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ 屬於弱酸或弱鹼，可部分解離成 $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 及 $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ ，且其化學反應式可表示為： $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$ ，且水(H_2O)的解離常數 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ 。

2.3.3 乙酸(acetic acid, AcH , CH_3COOH)

在水溶液中，乙酸(AcH)為單質子酸且屬於弱酸，可進行化學解離平衡反應，部分解離成 $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 及 $\text{Ac}^-_{(\text{aq})}$ ，其化學反應式可表示為： $\text{AcH}_{(\text{aq})} = \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{Ac}^-_{(\text{aq})}$ ，且乙酸(acetic acid)的解離常數 $k_a = 1.75 \times 10^{-5} \text{ M}$ 。

2.3.4 檸檬酸(citric acid, C_iH_3 , $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$)

在水溶液中，檸檬酸(C_iH_3)為三質子酸且屬於弱酸，可進行化學解離平衡反應，部分解離成 $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 、 $\text{C}_i\text{H}_2^-_{(\text{aq})}$ 、 $\text{C}_i\text{H}^{2-}_{(\text{aq})}$ 及 $\text{C}_i^{3-}_{(\text{aq})}$ ，其化學反應式可表示為： $\text{C}_i\text{H}_3_{(\text{aq})} = \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{C}_i\text{H}_2^-_{(\text{aq})}$ ； $\text{C}_i\text{H}_2^-_{(\text{aq})} = \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{C}_i\text{H}^{2-}_{(\text{aq})}$ ； $\text{C}_i\text{H}^{2-}_{(\text{aq})} = \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{C}_i^{3-}_{(\text{aq})}$ ，且檸檬酸(C_iH_3)的第一、第二及第三解離常數分別為： $K_1 = 7.41 \times 10^{-4} \text{ M}$ ； $K_2 = 1.74 \times 10^{-5} \text{ M}$ ； $K_3 = 3.98 \times 10^{-7} \text{ M}$ 。

第 3 章 研究方法及步驟

3.1 研究方法

本研究係針對酸鹼反應問題，運用問題解決法、演繹推論法及歸納推論法等研究方法，試提出合理的解答、解釋及建立系統分析方法，其中被研究的酸鹼反應問題包括：

1. 在 1.00×10^{-7} M 氫氟酸水溶液中，PH 值應等於多少？
2. 為什麼在 1.00×10^{-7} M 氫氟酸水溶液中，PH 等於 6.79？
3. 在 1.00×10^{-3} M 乙酸(acetic acid, A_cH , CH_3COOH)及 1.00×10^{-3} M 檸檬酸(citric acid, C_iH_3 , $HOOCCH_2C(OH)(COOH)CH_2COOH$)水溶液中，PH 值應等於多少？其中，乙酸(acetic acid)的解離常數 $k_a = 1.75 \times 10^{-5}$ M，檸檬酸的第一、第二及第三解離常數分別為： $K_1 = 7.41 \times 10^{-4}$ M； $K_2 = 1.74 \times 10^{-5}$ M； $K_3 = 3.98 \times 10^{-7}$ M。
4. 為什麼在 1.00×10^{-3} M 乙酸(acetic acid, A_cH , CH_3COOH)及 1.00×10^{-3} M 檸檬酸(citric acid, C_iH_3 , $HOOCCH_2C(OH)(COOH)CH_2COOH$)水溶液中，PH 值等於 3.22？其中，乙酸(acetic acid)的解離常數 $k_a = 1.75 \times 10^{-5}$ M，檸檬酸的第一、第二及第三解離常數分別為： $K_1 = 7.41 \times 10^{-4}$ M； $K_2 = 1.74 \times 10^{-5}$ M； $K_3 = 3.98 \times 10^{-7}$ M。

3.2 研究步驟

主要研究步驟包括：

1. (HCl/H₂O)系統的解題實例。
2. (HCl/H₂O)系統的演繹推論實例。
3. (A_cH/C_iH₃/H₂O)系統的解題實例。
4. (A_cH/C_iH₃/H₂O)系統的演繹推論實例。

5. (HCl/H₂O)系統的分析方法。
6. (HCl/H₂O)系統的解釋實例。
7. (A_cH/C₁H₃/H₂O)系統的分析方法。
8. (A_cH/C₁H₃/H₂O)系統的解釋實例。
9. 列舉酸鹼反應的普遍規律及先行條件。

第 4 章 研究結果與討論

4.1 (HCl/H₂O)系統

4.1.1 問題

問題:在 1.00×10^{-7} M 氫氯酸水溶液中, PH 值應等於多少?

關於上述問題, 其解題說明及步驟整理如下:

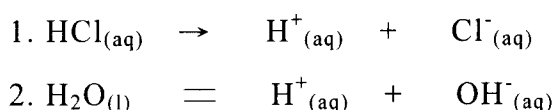
4.1.1.1 確認及分類問題

上述問題的確認及分類, 可表示為:

- 1.在一大氣壓力及 298°K 的環境條件下;
- 2.在水溶液中, 強酸試劑的酸性強度;
- 3.理論計算該水溶液的氫離子濃度, $[H^+]$;
- 4.試計算在 1.00×10^{-7} M 氫氯酸水溶液中, 理論 PH 值應等於多少?

4.1.1.2 表徵問題

在氫氯酸水溶液系統(HCl/H₂O)中, 基本上, 化學試劑應包括:氫氯酸(HCl_(aq))及水(H₂O_(l))兩種。氫氯酸(HCl_(aq))係屬於強酸, 其在水溶液中可完全解離成 H⁺_(aq)及 Cl⁻_(aq); 水(H₂O_(l))係屬於弱酸或弱鹼, 可進行化學解離平衡反應, 部分解離成 H⁺_(aq)及 OH⁻_(aq)。因此, 在氫氯酸水溶液系統(HCl/H₂O)中, 可能發生的化學反應, 應包括氫氯酸(HCl_(aq))的化學解離反應及水(H₂O_(l))的化學解離平衡反應, 其中化學反應式可表示為:



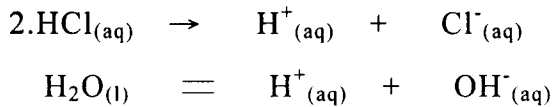
在氫氯酸水溶液系統(HCl/H₂O)中，化學成分應包括：

1. H⁺_(aq) (由 HCl_(aq) 及 H₂O_(l) 解離所得)；
2. Cl⁻_(aq) (由 HCl_(aq) 解離所得，為 HCl_(aq) 的共軛鹼)；
3. H₂O_(l) (為弱酸或弱鹼)；
4. OH⁻_(aq) (由 H₂O_(l) 解離所得)。

4.1.1.3 擬定解題計劃

解題計劃的擬定，依解題順序，可分為四個步驟：

1. HCl/H₂O



3. [H⁺]

4. PH

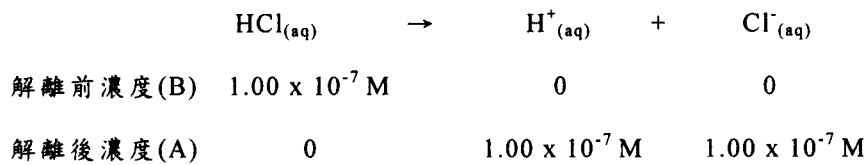
[H⁺]理論值計算的原則，包括：

1. 所有子系統所釋出 H⁺_(aq)，都會引響主系統的[H⁺]理論值計算。
(共同離子效應)
2. 在所有可能釋出 H⁺_(aq)的子系統中，[H⁺]理論值的計算步驟，應依次由可釋出較高濃度的 H⁺_(aq)的子系統，到可釋出較低濃度的 H⁺_(aq)的子系統，可減少[H⁺]理論計算值的誤差。
(在多系統中，[H⁺]理論值計算原則)
3. [H⁺]理論值計算的三項原則：1. 計算值應有三位有效數字，
2. 計算值與理論值的相對誤差應小於 1% ， 3. 共存化學成分的
起始濃度應有合理的假設。(精確度及準確度的數值處理原則)

4.1.1.4 執行計劃

根據問題所提供的資料， $1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ 氫氯酸水溶液應屬於酸性水溶液，可推論得，PH 值應小於 7， $[\text{H}^+]$ 應大於 $[\text{OH}^-]$ 。因此， $[\text{H}^+]$ 的理論計算應從氫氯酸($\text{HCl}_{(\text{aq})}$)的化學反應開始。

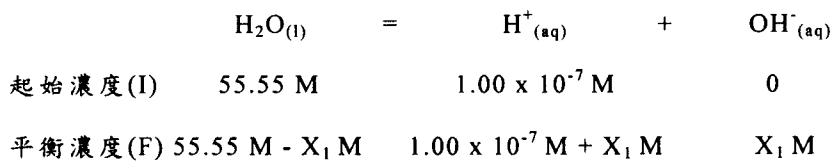
$1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ 氫氯酸($\text{HCl}_{(\text{aq})}$)，在無任何化學成分影響的假設條件下，可完全解離成 $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 及 $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ，該化學解離反應可表示為：



由上列關係式可得， $[\text{H}^+] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$; $[\text{Cl}^-] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ 。

$1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ 氫氯酸($\text{HCl}_{(\text{aq})}$)，在無任何化學成分影響的假設條件下，進行化學解離反應，所得 $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 的濃度為： $[\text{H}^+] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ 。

55.55 M 水($\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$)與 $1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 共存的假設條件下，有 X_1 mole/l 的水($\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$)進行解離，該化學解離平衡反應可表示為：



由上列之關係式，可推論出， X_1 值的範圍應為： $0 < X_1 < k_w^{1/2}$ ，其中 $k_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ 。

由上列之關係式， $[\text{H}^+]$ 及 $[\text{OH}^-]$ 的理論計算如下：

$$k_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2 = (1.00 \times 10^{-7} \text{ M} + X_1 \text{ M}) \times (X_1 \text{ M})$$

可得 $X_1 = 6.18 \times 10^{-8} \text{ M}$; $[\text{OH}^-] = X_1 = 6.18 \times 10^{-8} \text{ M}$

5.55 M 水($\text{H}_2\text{O}_{(l)}$)與 $1.00 \times 10^{-7} \text{ M H}^+_{(aq)}$ 共存的假設條件下，進行化學解離反應，所得 $\text{H}^+_{(aq)}$ 的濃度為：

$$[\text{H}^+] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ M} + X_1 \text{ M} = 1.62 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{PH} = -\log[\text{H}^+] = 6.79$$

因此，在 $1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ 氫氯酸水溶液中，各化學成分的濃度計算值為：

$$[\text{H}^+] = 1.62 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_F = 55.55 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 6.18 \times 10^{-8} \text{ M}$$

4.1.1.5 評鑑解題結果

評鑑解題結果的步驟，可分成四個部分：

1.化學反應系統建構的檢驗

一大氣壓力及 298°K 的環境條件。

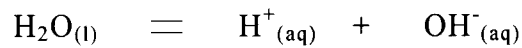
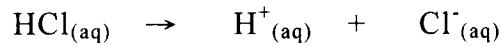
在 $1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ 氫氯酸水溶液中，化學試劑有氫氯酸($\text{HCl}_{(l)}$)及水($\text{H}_2\text{O}_{(l)}$)兩種，所建構的系統可表示為($\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$)。

2.化學性質的的檢驗

氫氯酸($\text{HCl}_{(l)}$)在水溶液中，係屬於強酸，可完全解離成 $\text{H}^+_{(aq)}$ 及 $\text{Cl}^-_{(aq)}$ 。

水($\text{H}_2\text{O}_{(l)}$)係屬於弱酸或弱鹼，可進行化學解離平衡反應，部分解離成 $\text{H}^+_{(aq)}$ 及 $\text{OH}^-_{(aq)}$ ，其中 $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$

在氫氯酸水溶液系統(HCl/H₂O)中，化學反應包括：



3. 系統化學成分的檢驗

在氫氯酸水溶液系統(HCl/H₂O)中，化學成分包括：

H⁺_(aq) (由 HCl_(aq) 及 H₂O_(l) 解離所得，具有共同離子的效應)；

Cl⁻_(aq) (由 HCl_(aq) 解離所得，為 HCl_(aq) 的共軛鹼)；

H₂O_(l) (為弱酸或弱鹼)；

OH⁻_(aq) (由 H₂O_(l) 解離所得)。

4. 系統化學成分相互作用效應的檢驗

(1) 質量平衡的檢驗

$$[\text{HCl}]_{\text{B}} = [\text{Cl}^-] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$$

因此，[HCl]_B 關係式所得的理論計算值與[Cl⁻]理論計算值的比較，相對誤差小於 1%。

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{F}} + [\text{OH}^-] &= [55.55 \text{ M} - (6.18 \times 10^{-8} \text{ M})] + (6.18 \times 10^{-8} \text{ M}) \\ &= 55.55 \text{ M} \end{aligned}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{I}} = 55.55 \text{ M}$$

因此，[H₂O]_F + [OH⁻]關係式所得的理論計算值與[H₂O]_I理論計算值的比較，相對誤差小於 1%。

(2) 電荷平衡的檢驗

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] &= (6.18 \times 10^{-8} \text{ M}) + (1.00 \times 10^{-7} \text{ M}) \\ &= 1.62 \times 10^{-7} \text{ M} \end{aligned}$$

$$[\text{H}^+] = 1.62 \times 10^{-7} \text{ M}$$

因此， $[\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$ 關係式所得的理論計算值與 $[\text{H}^+]$ 理論計算值的比較，其相對誤差小於1%。

(3) 解離常數的檢驗

$$\begin{aligned} [\text{H}^+][\text{OH}^-] &= (1.62 \times 10^{-7} \text{ M}) \times (6.18 \times 10^{-8} \text{ M}) \\ &= 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2 \end{aligned}$$

$$K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$$

因此， $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ 關係式所得的理論計算值與 K_w 理論計算值的比較，相對誤差小於1%。

4.1.2 問題

問題：為什麼在 $1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ 氫氟酸水溶液中，PH 等於 6.79？

關於上述問題，其推論說明及步驟整理如下：

4.1.2.1 起始狀態

1. 一大氣壓力及 298°K 的環境。
2. $1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ 氫氟酸水溶液。

4.1.2.2 最終狀態

1.00×10^{-7} 氫氟酸水溶液的 PH 理論值等於 6.79。

4.1.2.3 普遍規律

L_1 ：在水溶液中，強酸($\text{H}_n\text{X}_{(\text{aq})}$)可完全解離成 $n\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 及 $\text{X}^{n-}_{(\text{aq})}$ 。
(強酸性質)

L₂: 在水溶液中, 弱酸(H_nA_(aq))可進行化學解離平衡反應, 並部分解離成 H⁺_(aq)、H_{n-1}A⁻_(aq)、H_{n-2}A²⁻_(aq)、...、及 Aⁿ⁻_(aq)。

(弱酸性質)

L₃: 所有子系統所釋出 H⁺_(aq), 都會引響各系統的[H⁺]理論值計算。

(共同離子效應)

L₄: 在所有可能釋出 H⁺_(aq)的子系統中, [H⁺]理論值的計算步驟, 應依次由可釋出較高濃度的 H⁺_(aq)的子系統, 到可釋出較低濃度的 H⁺_(aq)的子系統, 可減少[H⁺]理論計算值的誤差。

(在多系統中, [H⁺]理論值計算原則)

L₅: [H⁺]理論值計算的三項原則: 1. 計算值應有三位有效數字, 2. 計算值與理論值的相對誤差應小於 1%, 3. 共存化學成分的起始濃度應有合理的假設。(精確度及準確度的數值處理原則)

L₆: 在水溶液中, 弱酸(H_nA_(aq))第一解離常數的關係式可表示為:

$K_1 \times [H_nA] = [H_{n-1}A^-] \times [H^+]$, 第二解離常數的關係式可表示為:

$K_2 \times [H_{n-1}A^-] = [H_{n-2}A^{2-}] \times [H^+]$, ... , 第 n 解離常數的關係式

可表示為: $K_n \times [HA^{(n-1)-}] = [A^{n-}] \times [H^+]$ 。(弱酸的解離常數)

L₇: 在固定的壓力及溫度環境下, 弱酸的解離常數值維持不變。

(弱酸的解離常數的性質)

L₈: $K_w = [H^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14} M^2$ 。(水的解離常數)

L₉: $PH = -\log[H^+]$ 。(PH 值的定義)

4.1.2.4 先行條件

C₁: 氫氟酸水溶液。

C₂: 在水溶液中, 氫氟酸屬於強酸。

C₃: 水屬於弱酸或弱鹼，水(H₂O)的解離常數 $K_w = [H^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ 。

C₄: 氫氯酸水溶液的濃度為 $1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ 。

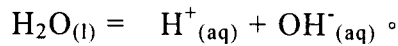
C₅: 一大氣壓力及 298°K 的環境。

4.1.2.5 推論資料

R₁: 在氫氯酸水溶液系統(HCl/H₂O)中，可分成二個子系統: HCl_(aq) 及 H₂O_(l) 系統。

R₂: 在 HCl_(aq)系統中，HCl_(aq) 可完全解離成 H⁺_(aq) 及 Cl⁻_(aq)，且其化學反應式可表示為: $\text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{H}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$ 。

R₃: 在 H₂O_(l) 系統中，H₂O_(l) 進行化學解離平衡反應，部分解離成 H⁺_(aq) 及 OH⁻_(aq)，且其化學反應式可表示為:



R₄: 在(HCl/H₂O)系統中，化學成分應包括:

H⁺_(aq)(由 HCl_(aq)及 H₂O_(l)解離所得);

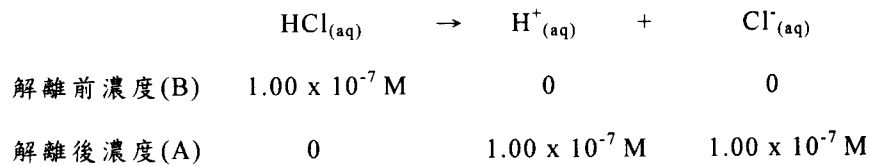
Cl⁻_(aq)(由 HCl_(aq)解離所得，為 HCl_(aq)的共軛鹼);

H₂O_(l)(為弱酸或弱鹼);

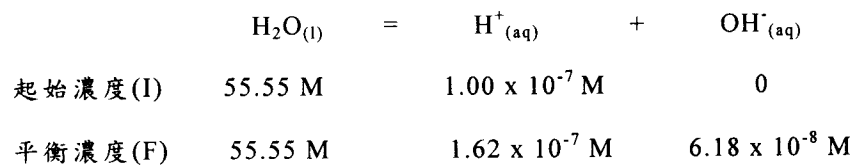
OH⁻_(aq)(由 H₂O_(l) 解離所得)。

R₅: 在(HCl/H₂O)系統中，[H⁺]理論值的計算步驟，應先根據 HCl_(aq) 系統所釋出 H⁺_(aq) 的濃度，求得初步的[H⁺]理論計算值，由於共同離子的效應，再考慮 H₂O_(l) 系統所釋出 H⁺_(aq) 的濃度，求得最終的[H⁺]理論計算值。

R₆: $1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ 氫氯酸(HCl_(aq))，在無任何化學成分影響的假設條件下，進行的化學解離反應，可表示為:



R₇: 55.55 M 水(H₂O_(l))與 $1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ H⁺_(aq)共存的假設條件下，進行的化學離平衡反應，可表示為：



R₈:在 $1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ 氫氯酸水溶液中，各化學成分的濃度計算值為：

$$[\text{H}^+] = 1.62 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{F}} = 55.55 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 6.18 \times 10^{-8} \text{ M}$$

R₉:在 $1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ 的 HCl_(aq)的系統及 H₂O_(l)系統結合下，所得 PH 理論計算值等於 6.79。

4.1.2.6 推論過程

1. C₁ → R₁。
2. C₂ & R₁ & L₁ → R₂。
3. C₃ & R₁ & L₂ → R₃。
4. R₂ & R₃ & L₃ → R₄。
5. R₄ & L₄ → R₅。
6. C₄ & R₂ & R₅ & L₅ → R₆。
7. C₅ & R₃ & R₆ & L₆ & L₇ & L₈ → R₇。
8. R₆ & R₇ → R₈。

9. R_8 & $L_9 \rightarrow R_9$ 。

4.2 ($A_cH/C_iH_3/H_2O$)系統

4.2.1 問題

問題：在 1.00×10^{-3} M 乙酸(acetic acid, A_cH , CH_3COOH)及 1.00×10^{-3} M 檸檬酸 (citric acid, C_iH_3 , $HOOCCH_2C(OH)(COOH)CH_2COOH$)水溶液中, PH 值應等於多少? 其中, 乙酸(acetic acid)的解離常數 $k_a = 1.75 \times 10^{-5}$ M, 檸檬酸的第一、第二及第三解離常數分別為: $K_1 = 7.41 \times 10^{-4}$ M; $K_2 = 1.74 \times 10^{-5}$ M; $K_3 = 3.98 \times 10^{-7}$ M。

關於上述問題, 其解題說明及步驟整理如下:

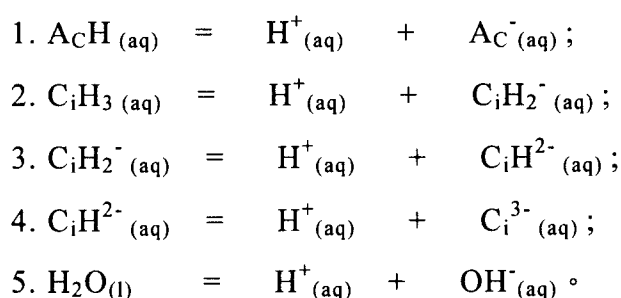
4.2.1.1 確認及分類問題

上述問題的確認及分類, 可表示為:

1. 在一大氣壓力及 $298^\circ K$ 的環境條件下;
2. 在水溶液中, 混合弱酸試劑的酸性強度;
3. 弱酸試劑包括乙酸、檸檬酸及水三種;
4. 乙酸(acetic acid, A_cH , CH_3COOH)為單質子酸, 檸檬酸(citric acid, C_iH_3 , $HOOCCH_2C(OH)(COOH)CH_2COOH$)為三質子酸, 水(H_2O)為單質子酸;
5. 理論計算該水溶液的氫離子濃度, $[H^+]$;
6. 試計算在 1.00×10^{-3} M 乙酸及 1.00×10^{-3} M 檸檬酸水溶液中, 理論 PH 值應等於多少?

4.2.1.2 表徵問題

在乙酸及檸檬酸的水溶液系統($\text{AcH}/\text{C}_i\text{H}_3/\text{H}_2\text{O}$)中，基本上，化學試劑應包括：乙酸(AcH)、檸檬酸(C_iH_3)及水(H_2O)三種。乙酸(AcH)為單質子酸且屬於弱酸，其在水溶液中進行化學解離平衡反應，部分解離成 $\text{H}^+(\text{aq})$ 及 $\text{Ac}^-(\text{aq})$ ；檸檬酸(C_iH_3)為三質子酸且屬於弱酸，其在水溶液中進行化學解離平衡反應，部分解離成 $\text{H}^+(\text{aq})$ 、 $\text{C}_i\text{H}_2^-(\text{aq})$ 、 $\text{C}_i\text{H}^{2-}(\text{aq})$ 及 $\text{C}_i^{3-}(\text{aq})$ ；水($\text{H}_2\text{O}(\text{l})$)係屬於弱酸或弱鹼，可進行化學解離平衡反應，部分解離成 $\text{H}^+(\text{aq})$ 及 $\text{OH}^-(\text{aq})$ 。因此，在乙酸及檸檬酸的水溶液系統($\text{AcH}/\text{C}_i\text{H}_3/\text{H}_2\text{O}$)中，可能發生的化學反應，應包括乙酸(AcH)、檸檬酸(C_iH_3)及水($\text{H}_2\text{O}(\text{l})$)的化學解離平衡反應，其中化學反應式可表示為：



在乙酸及檸檬酸的水溶液系統($\text{AcH}/\text{C}_i\text{H}_3/\text{H}_2\text{O}$)中，化學成分應包括：

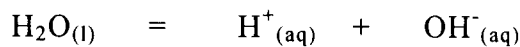
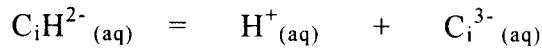
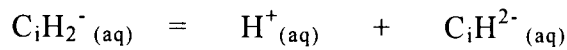
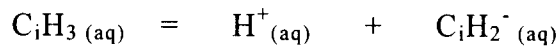
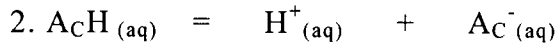
1. $\text{AcH}(\text{aq})$ (為單質子酸且屬於弱酸)；
2. $\text{H}^+(\text{aq})$ (由 $\text{AcH}(\text{aq})$ 、 $\text{C}_i\text{H}_3(\text{aq})$ 、 $\text{C}_i\text{H}_2^-(\text{aq})$ 、 $\text{C}_i\text{H}^{2-}(\text{aq})$ 及 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 解離所得)；
3. $\text{Ac}^-(\text{aq})$ (由 $\text{AcH}(\text{aq})$ 解離所得，為 $\text{AcH}(\text{aq})$ 的共軛鹼)；
4. $\text{C}_i\text{H}_3(\text{aq})$ (為三質子酸且屬於弱酸)；
5. $\text{C}_i\text{H}_2^-(\text{aq})$ (由 $\text{C}_i\text{H}_3(\text{aq})$ 解離所得，為 $\text{C}_i\text{H}_3(\text{aq})$ 的共軛鹼)；
6. $\text{C}_i\text{H}^{2-}(\text{aq})$ (由 $\text{C}_i\text{H}_2^-(\text{aq})$ 解離所得，為 $\text{C}_i\text{H}_2^-(\text{aq})$ 的共軛鹼)；
7. $\text{C}_i^{3-}(\text{aq})$ (由 $\text{C}_i\text{H}^{2-}(\text{aq})$ 解離所得，為 $\text{C}_i\text{H}^{2-}(\text{aq})$ 的共軛鹼)；

8. $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ (為弱酸或弱鹼);
9. $\text{OH}^-_{(aq)}$ (由 $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ 解離所得)。

4.2.1.3 擬定解題計劃

解題計劃的擬定，依解題順序，可分為四個步驟：

1. $\text{A}_c\text{H}/\text{C}_i\text{H}_3/\text{H}_2\text{O}$



3. $[\text{H}^+]$

4. PH

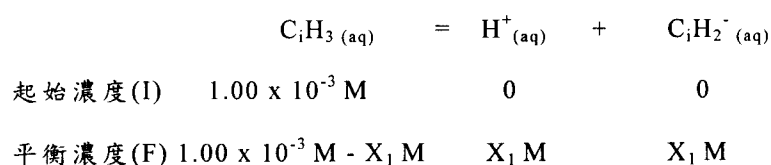
$[\text{H}^+]$ 理論值計算的原則，包括：

1. 所有子系統所釋出 $\text{H}^+_{(aq)}$ ，都會引響主系統的 $[\text{H}^+]$ 理論值計算。
(共同離子效應)
2. 在所有可能釋出 $\text{H}^+_{(aq)}$ 的子系統中， $[\text{H}^+]$ 理論值的計算步驟，應依次由可釋出較高濃度的 $\text{H}^+_{(aq)}$ 的子系統，到可釋出較低濃度的 $\text{H}^+_{(aq)}$ 的子系統，可減少 $[\text{H}^+]$ 理論計算值的誤差。
(在多系統中， $[\text{H}^+]$ 理論值計算原則)
3. $[\text{H}^+]$ 理論值計算的三項原則：1. 計算值應有三位有效數字，
2. 計算值與理論值的相對誤差應小於 1% ， 3. 共存化學成分的起始濃度應有合理的假設。(精確度及準確度的數值處理原則)

4.2.1.4 執行計劃

根據問題所提供的資料，可推論得 $[C_iH_3]_i \times K_1 > [AcH]_i \times K_a$ ，因此，計算 $[H^+]$ 的理論值，原則上，應從檸檬酸 (C_iH_3) 的化學解離平衡反應開始。

$1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 檸檬酸 (C_iH_3)，在無任何化學成分影響的假設條件下，有 $X_1 \text{ mole/l}$ 的檸檬酸 (C_iH_3) 進行解離，該化學解離平衡反應可表示為：



由上列之關係式，可推論出， X_1 值的範圍應為： $0 < X_1 < 1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 。

由上列之關係式， X_1 的理論計算如下：

$$k_1 \times (1.00 \times 10^{-3} \text{ M} - X_1 \text{ M}) = (X_1 \text{ M}) \times (X_1 \text{ M})$$

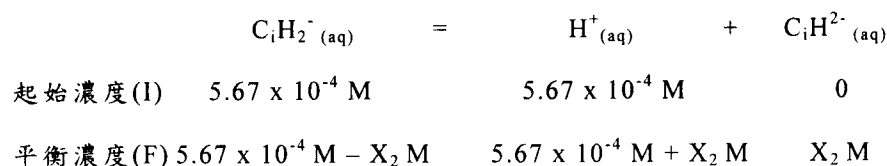
$$k_1 = 7.41 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$X_1 = 5.67 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 檸檬酸 (C_iH_3)，在無任何化學成分影響的假設條件下，進行化學解離平衡反應，所得 $H^+_{(aq)}$ 的濃度為：

$$[H^+] = 5.67 \times 10^{-4} \text{ M}。$$

$5.67 \times 10^{-4} \text{ M } C_iH_2^- (aq)$ 與 $5.67 \times 10^{-4} \text{ M } H^+_{(aq)}$ 共存的假設條件下，有 $X_2 \text{ mole/l}$ 的 $C_iH_2^- (aq)$ 進行解離，該化學解離平衡反應可表示為：



由上列之關係式,可推論出, X_2 值的範圍應為: $0 < X_2 < 5.67 \times 10^{-4} \text{ M}$ 。

由上列之關係式, X_2 的理論計算如下:

$$k_2 \times (5.67 \times 10^{-4} \text{ M} - X_2 \text{ M}) = (5.67 \times 10^{-4} \text{ M} + X_2 \text{ M}) \times (X_2 \text{ M})$$

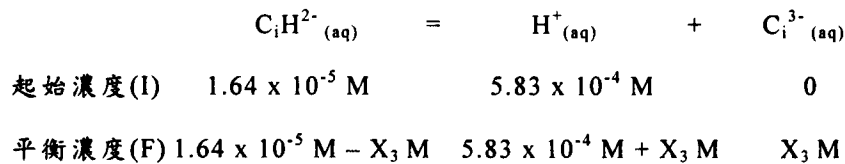
$$k_2 = 1.74 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$X_2 = 1.64 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$5.67 \times 10^{-4} \text{ M } C_i H_2^- (aq)$ 與 $5.67 \times 10^{-4} \text{ M } H^+ (aq)$ 共存的假設條件下, 進行化學解離平衡反應, 所得 $H^+ (aq)$ 的濃度為:

$$[H^+] = 5.67 \times 10^{-4} \text{ M} + X_2 \text{ M} = 5.83 \times 10^{-4} \text{ M} \text{ 。}$$

$1.64 \times 10^{-5} \text{ M } C_i H^{2-} (aq)$ 與 $5.83 \times 10^{-4} \text{ M } H^+ (aq)$ 共存的假設條件下, 有 $X_3 \text{ mole/l}$ 的 $C_i H^{2-} (aq)$ 進行解離, 該化學解離平衡反應可表示為:



由上列之關係式,可推論出, X_3 值的範圍應為: $0 < X_3 < 1.64 \times 10^{-5} \text{ M}$ 。

由上列之關係式, X_3 的理論計算如下:

$$k_3 \times (1.64 \times 10^{-5} \text{ M} - X_3 \text{ M}) = (5.83 \times 10^{-4} \text{ M} + X_3 \text{ M}) \times (X_3 \text{ M})$$

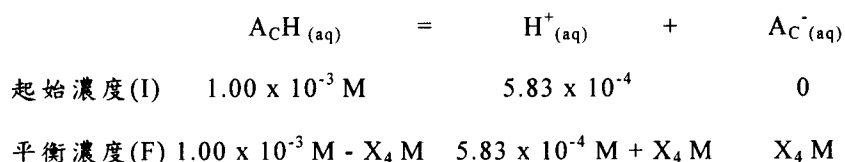
$$K_3 = 3.98 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$X_3 = 1.12 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$1.64 \times 10^{-5} \text{ M } C_i H^{2-} (aq)$ 與 $5.83 \times 10^{-4} \text{ M } H^+ (aq)$ 共存的假設條件下, 進行化學解離平衡反應, 所得 $H^+ (aq)$ 的濃度為:

$$[H^+] = 5.83 \times 10^{-4} \text{ M} + X_3 \text{ M} = 5.83 \times 10^{-4} \text{ M} \text{ 。}$$

1.00 x 10⁻³ M 乙酸(AcH) 與 5.83 x 10⁻⁴ M H⁺_(aq)共存的假設條件下，有 X₄ mole/l 的乙酸(AcH)進行解離，該化學解離平衡反應可表示為：



由上列之關係式，可推論出，X₄ 值的範圍應為：

$$0 < X_4 < 1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$$

由上列之關係式，X₄ 的理論計算如下：

$$k_a \times (1.00 \times 10^{-3} \text{ M} - X_4 \text{ M}) = (5.83 \times 10^{-4} \text{ M} + X_4 \text{ M}) \times (X_4 \text{ M})$$

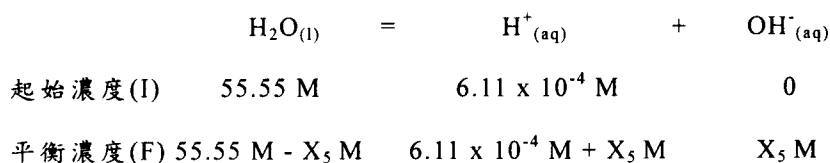
$$k_a = 1.75 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$X_4 = 2.79 \times 10^{-5} \text{ M}$$

1.00 x 10⁻³ M 乙酸(AcH) 與 5.83 x 10⁻⁴ M H⁺_(aq)共存的假設條件下，進行化學解離平衡反應，所得 H⁺_(aq)的濃度為：

$$[\text{H}^+] = (5.83 \times 10^{-4} \text{ M} + X_4 \text{ M}) = 6.11 \times 10^{-4} \text{ M}$$

55.55 M 水(H₂O_(l))與 6.11 x 10⁻⁴ M H⁺_(aq)共存的假設條件下，有 X₅ mole/l 的水(H₂O_(l))進行解離，該化學解離平衡反應可表示為：



由上列之關係式，可推論出，X₅ 值的範圍應為：0 < X₅ < k_w^{1/2}，

其中 $k_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ 。

由上列之關係式， X_5 的理論計算如下：

$$k_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2 = (6.11 \times 10^{-4} \text{ M} + X_5 \text{ M}) \times (X_5 \text{ M})$$

$$\text{可得 } X_5 = 1.64 \times 10^{-11} \text{ M}; [\text{OH}^-] = X_5 = 1.64 \times 10^{-11} \text{ M}$$

55.55 M 水($\text{H}_2\text{O}_{(l)}$)與 $6.11 \times 10^{-4} \text{ M H}^+_{(aq)}$ 共存的假設條件下，進行化學解離平衡反應，所得 $\text{H}^+_{(aq)}$ 的濃度為：

$$[\text{H}^+] = 6.11 \times 10^{-4} \text{ M} + 1.64 \times 10^{-11} \text{ M} = 6.11 \times 10^{-4} \text{ M}$$

因此，在在 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 乙酸及 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 檸檬酸水溶液中，各化學成分的濃度計算值為：

$$[\text{AcH}]_F = 1.00 \times 10^{-3} \text{ M} - 2.79 \times 10^{-5} \text{ M} = 9.72 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Ac}^-] = 2.79 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{C}_i\text{H}_3]_F = 1.00 \times 10^{-3} \text{ M} - 5.67 \times 10^{-4} \text{ M} = 4.33 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{C}_i\text{H}_2^-]_F = 5.67 \times 10^{-4} \text{ M} - 1.64 \times 10^{-5} \text{ M} = 5.51 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{C}_i\text{H}^{2-}]_F = 1.64 \times 10^{-5} \text{ M} - 1.12 \times 10^{-8} \text{ M} = 1.64 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{C}_i^{3-}] = 1.12 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.64 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = 6.11 \times 10^{-4} \text{ M} + 1.64 \times 10^{-11} \text{ M} = 6.11 \times 10^{-4} \text{ M}$$

初步評鑑解題結果，可分成四個部分：

1. 化學反應系統建構的檢驗

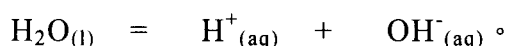
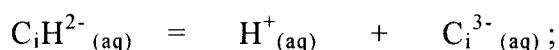
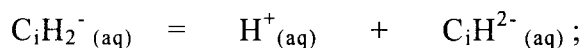
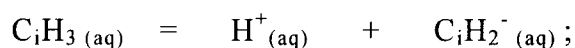
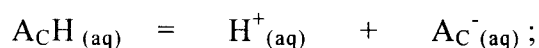
一大氣壓力及 298°K 的環境條件。

在 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 乙酸及 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 檸檬酸水溶液中，化學試劑有乙酸(acetic acid, AcH)、檸檬酸(citric acid, C_iH_3)及水($\text{H}_2\text{O}_{(l)}$)

三種，所建構的系統可表示為(A_cH/C_iH₃/H₂O)系統。

2. 化學性質的的檢驗

乙酸(A_cH)為單質子酸且屬於弱酸，其在水溶液中進行化學解離平衡反應，部分解離成 H⁺_(aq)及 AC⁻_(aq)；檸檬酸(C_iH₃)為三質子酸且屬於弱酸，其在水溶液中進行化學解離平衡反應，部分解離成 H⁺_(aq)、C_iH₂⁻_(aq)、C_iH²⁻_(aq)及 C_i³⁻_(aq)；水(H₂O_(l))係屬於弱酸或弱鹼，可進行化學解離平衡反應，部分解離成 H⁺_(aq)及 OH⁻_(aq)。因此，在乙酸及檸檬酸的水溶液系統(A_cH/C_iH₃/H₂O)中，可能發生的化學反應，應包括乙酸(A_cH)、檸檬酸(C_iH₃)及水(H₂O_(l))的化學解離平衡反應，其中化學反應式可表示為：



3. 系統化學成分的檢驗

在(A_cH/C_iH₃/H₂O)系統中，化學成分包括：

A_cH_(aq) (為單質子酸且屬於弱酸)；

H⁺_(aq) (由 A_cH_(aq)、C_iH_{3(aq)}、C_iH₂⁻_(aq)、C_iH²⁻_(aq)及 H₂O_(l)解離所得)；

AC⁻_(aq) (由 A_cH_(aq)解離所得，為 A_cH_(aq)的共軛鹼)；

C_iH_{3(aq)} (為三質子酸且屬於弱酸)；

C_iH₂⁻_(aq) (由 C_iH_{3(aq)}解離所得，為 C_iH_{3(aq)}的共軛鹼)；

$C_iH^{2-}_{(aq)}$ (由 $C_iH_{2-}_{(aq)}$ 解離所得, 為 $C_iH_{2-}_{(aq)}$ 的共軛鹼);

$C_i^{3-}_{(aq)}$ (由 $C_iH^{2-}_{(aq)}$ 解離所得, 為 $C_iH^{2-}_{(aq)}$ 的共軛鹼);

$H_2O_{(l)}$ (為弱酸或弱鹼);

$OH^{-}_{(aq)}$ (由 $H_2O_{(l)}$ 解離所得)。

4. 系統化學成分相互作用效應的檢驗

(1) 質量平衡的檢驗

$$\begin{aligned} [AcH]_F + [Ac^-] &= (9.72 \times 10^{-4} \text{ M}) + (2.79 \times 10^{-5} \text{ M}) \\ &= 1.00 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

$$[AcH]_i = 1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$$

因此, $[AcH]_F + [Ac^-]$ 關係式所得的理論計算值與 $[AcH]_i$ 理論計算值的比較, 相對誤差小於 1%。

$$\begin{aligned} [C_i^{3-}] + [C_iH^{2-}]_F + [C_iH_{2-}]_F + [C_iH_3]_F \\ &= (1.12 \times 10^{-8} \text{ M}) + (1.64 \times 10^{-5} \text{ M}) + (5.51 \times 10^{-4} \text{ M}) \\ &\quad + (4.33 \times 10^{-4} \text{ M}) \\ &= 1.00 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

$$[C_iH_3]_i = 1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$$

因此, $[C_i^{3-}] + [C_iH^{2-}]_F + [C_iH_{2-}]_F + [C_iH_3]_F$ 關係式所得的理論計算值與 $[C_iH_3]_i$ 理論計算值值的比較, 相對誤差小於 1%。

(2) 電荷平衡的檢驗

$$\begin{aligned} [OH^-] + [Ac^-] + [C_iH_{2-}]_F + 2[C_iH^{2-}]_F + 3[C_i^{3-}] \\ &= (1.64 \times 10^{-11} \text{ M}) + (2.79 \times 10^{-5} \text{ M}) + (5.51 \times 10^{-4} \text{ M}) \\ &\quad + 2(1.64 \times 10^{-5} \text{ M}) + 3(1.12 \times 10^{-8} \text{ M}) \end{aligned}$$

$$= 6.11 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = 6.11 \times 10^{-4} \text{ M}。$$

因此， $[\text{OH}^-] + [\text{Ac}^-] + [\text{C}_i\text{H}_2^-]_F + 2[\text{C}_i\text{H}^{2-}]_F + 3[\text{C}_i^{3-}]$ 關係式所得的理論計算值與 $[\text{H}^+]$ 理論計算值的比較，相對誤差小於 1%。

(3) 解離常數的檢驗

$$\begin{aligned} [\text{H}^+][\text{OH}^-] &= (6.11 \times 10^{-4} \text{ M}) \times (1.64 \times 10^{-11} \text{ M}) \\ &= 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2 \end{aligned}$$

$$K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$$

因此， $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ 關係式所得的理論計算值與 K_w 值的比較，相對誤差小於 1%。

$$\begin{aligned} \frac{([\text{Ac}^-][\text{H}^+])}{[\text{AcH}]_F} &= ((2.79 \times 10^{-5} \text{ M}) \times (6.11 \times 10^{-4} \text{ M})) \\ &/ (9.72 \times 10^{-4} \text{ M}) = 1.75 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

$$k_a = 1.75 \times 10^{-5} \text{ M}$$

因此， $([\text{Ac}^-][\text{H}^+]) / [\text{AcH}]_F$ 關係式所得的理論計算值與 k_a 值的比較，相對誤差小於 1%。

$$\begin{aligned} \frac{([\text{C}_i\text{H}_2^-]_F [\text{H}^+])}{[\text{C}_i\text{H}_3]_F} &= ((5.51 \times 10^{-4} \text{ M}) \times (6.11 \times 10^{-4} \text{ M})) \\ &/ (4.33 \times 10^{-4} \text{ M}) \\ &= 7.77 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

$$K_1 = 7.41 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} &[(7.77 \times 10^{-4} \text{ M} - 7.41 \times 10^{-4} \text{ M}) / (7.41 \times 10^{-4} \text{ M})] \times 100\% \\ &= 4.86\% \end{aligned}$$

因此， $([\text{C}_i\text{H}_2^-]_F [\text{H}^+]) / [\text{C}_i\text{H}_3]_F$ 關係式所得的理論計算值與 k_1 值

的比較，相對誤差大於 1%。

$$\begin{aligned} \frac{([\text{C}_i\text{H}^{2-}]_F [\text{H}^+])}{[\text{C}_i\text{H}_2^-]_F} &= ((1.64 \times 10^{-5} \text{ M}) \times (6.11 \times 10^{-4} \text{ M})) \\ &/ (5.51 \times 10^{-4} \text{ M}) \\ &= 1.82 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

$$K_2 = 1.74 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} &[(1.82 \times 10^{-5} \text{ M} - 1.74 \times 10^{-5} \text{ M}) / (1.74 \times 10^{-5} \text{ M})] \times 100\% \\ &= 4.60\% \end{aligned}$$

因此， $([\text{C}_i\text{H}^{2-}]_F [\text{H}^+]) / [\text{C}_i\text{H}_2^-]_F$ 關係式所得的理論計算值與 K_2 值的比較，相對誤差大於 1%。

$$\begin{aligned} \frac{([\text{C}_i^{3-}] [\text{H}^+])}{[\text{C}_i\text{H}^{2-}]_F} &= ((1.12 \times 10^{-8} \text{ M}) \times (6.11 \times 10^{-4} \text{ M})) \\ &/ (1.64 \times 10^{-5} \text{ M}) = 4.18 \times 10^{-7} \text{ M} \end{aligned}$$

$$K_3 = 3.98 \times 10^{-7} \text{ M}$$

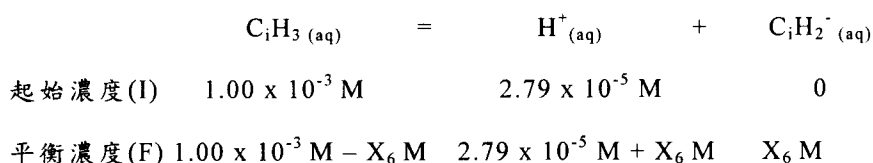
$$\begin{aligned} &[(4.18 \times 10^{-7} \text{ M} - 3.98 \times 10^{-7} \text{ M}) / (3.98 \times 10^{-7} \text{ M})] \times 100\% \\ &= 5.03\% \end{aligned}$$

因此， $([\text{C}_i^{3-}] [\text{H}^+]) / [\text{C}_i\text{H}^{2-}]_F$ 關係式所得的理論計算值與 K_3 值的比較，相對誤差大於 1%。

在上述的 $[\text{H}^+]$ 理論計算中，係假設無任何化學反應成分存在下，有 X_1 mole/l 的檸檬酸 (C_iH_3) 進行解離，根據初步評鑑解題結果，得知 $[\text{C}_i\text{H}_2^-]_F$ 、 $[\text{C}_i\text{H}^{2-}]_F$ 及 $[\text{C}_i^{3-}]$ 等理論計算值，具有相當高的相對誤差。此外，根據上述的理論計算結果，得知 $[\text{Ac}^-] = 2.79 \times 10^{-5} \text{ M}$ 。無任何化學反應成分存在的假設，係與實際情形不符，應予以修正。因此，在 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 乙酸 (AcH) 及 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 檸檬酸 (C_iH_3)

水溶液中, $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 檸檬酸(C_iH_3), 應修正在 $2.79 \times 10^{-5} \text{ M}$ $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 共存的假設條件下, 進行化學解離平衡反應。

$1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 檸檬酸(C_iH_3) 與 $2.79 \times 10^{-5} \text{ M}$ $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 共存的假設條件下, 有 $X_6 \text{ mole/l}$ 的檸檬酸(C_iH_3) 進行解離, 該化學解離平衡反應可表示為:



由上列之關係式, 可推論出, X_6 值的範圍應為: $0 < X_6 < 1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 。

由上列之關係式, X_6 的理論計算如下:

$$k_1 \times (1.00 \times 10^{-3} \text{ M} - X_6 \text{ M}) = (2.79 \times 10^{-5} \text{ M} + X_6 \text{ M}) \times (X_6 \text{ M})$$

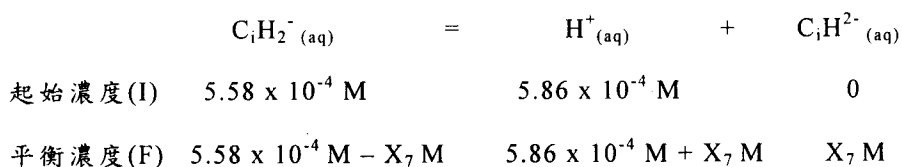
$$k_1 = 7.41 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$X_6 = 5.58 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 檸檬酸(C_iH_3) 與 $2.79 \times 10^{-5} \text{ M}$ $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 共存的假設條件下, 進行化學解離平衡反應, 所得 $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 的濃度為:

$$[\text{H}^+] = 2.79 \times 10^{-5} \text{ M} + X_6 \text{ M} = 5.86 \times 10^{-4} \text{ M}。$$

$5.58 \times 10^{-4} \text{ M}$ $\text{C}_i\text{H}_2^-_{(\text{aq})}$ 與 $5.86 \times 10^{-4} \text{ M}$ $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 共存的假設條件下, 有 $X_7 \text{ mole/l}$ 的 $\text{C}_i\text{H}_2^-_{(\text{aq})}$ 進行解離, 該化學解離平衡反應可表示為:



由上列之關係式,可推論出, X_7 值的範圍應為: $0 < X_7 < 5.67 \times 10^{-4} \text{ M}$ 。

由上列之關係式, X_7 的理論計算如下:

$$k_2 \times (5.58 \times 10^{-4} \text{ M} - X_7 \text{ M}) = (5.86 \times 10^{-4} \text{ M} + X_7 \text{ M}) \times (X_7 \text{ M})$$

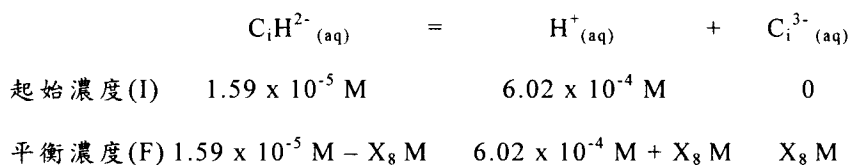
$$k_2 = 1.74 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$X_7 = 1.59 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$5.58 \times 10^{-4} \text{ M } C_i H_2^-$ (aq) 與 $5.86 \times 10^{-4} \text{ M } H^+$ (aq) 共存的假設條件下, 進行化學解離平衡反應, 所得 H^+ (aq) 的濃度為:

$$[H^+] = 5.86 \times 10^{-4} \text{ M} + X_7 \text{ M} = 6.02 \times 10^{-4} \text{ M}。$$

$1.59 \times 10^{-5} \text{ M } C_i H^{2-}$ (aq) 與 $6.02 \times 10^{-4} \text{ M } H^+$ (aq) 共存的假設條件下, 有 $X_8 \text{ mole/l}$ 的 $C_i H^{2-}$ (aq) 進行解離, 該化學解離平衡反應可表示為:



由上列之關係式,可推論出, X_8 值的範圍應為: $0 < X_8 < 1.64 \times 10^{-5} \text{ M}$ 。

由上列之關係式, X_8 的理論計算如下:

$$k_3 \times (1.59 \times 10^{-5} \text{ M} - X_8 \text{ M}) = (6.02 \times 10^{-4} \text{ M} + X_8 \text{ M}) \times (X_8 \text{ M})$$

$$K_3 = 3.98 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$X_8 = 1.05 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$1.59 \times 10^{-5} \text{ M } C_i H^{2-}$ (aq) 與 $6.02 \times 10^{-4} \text{ M } H^+$ (aq) 共存的假設條件下, 進行化學解離平衡反應, 所得 H^+ (aq) 的濃度為:

$$[H^+] = 6.02 \times 10^{-4} \text{ M} + X_8 \text{ M} = 6.02 \times 10^{-4} \text{ M}。$$

在上述的 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 乙酸(AcH)及 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 檸檬酸(C_iH_3)水溶液 $[\text{H}^+]$ 理論計算中, $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 檸檬酸(C_iH_3), 在 $2.79 \times 10^{-5} \text{ M}$ $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 共存的假設條件下, 進行化學解離平衡反應。

實際上, 藉檸檬酸(C_iH_3)進行化學解離平衡反應, 所伴隨產生的 $[\text{H}^+]$ 的理論計算值, 應等於 $[\text{C}_i\text{H}_2^-]_I$ 、 $[\text{C}_i\text{H}^{2-}]_I$ 及 $[\text{C}_i^{3-}]$ 的總值。

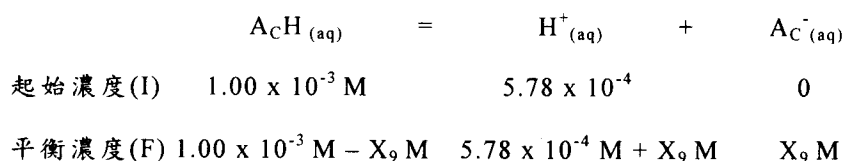
$$[\text{C}_i\text{H}_2^-]_I + [\text{C}_i\text{H}^{2-}]_I + [\text{C}_i^{3-}] = X_6 \text{ M} + X_7 \text{ M} + X_8 \text{ M} = 5.78 \times 10^{-4} \text{ M}$$

或者, 所伴隨產生的 $[\text{H}^+]$ 的理論計算值, 應等於 $1.59 \times 10^{-5} \text{ M}$ $\text{C}_i\text{H}^{2-}_{(\text{aq})}$ 與 $6.02 \times 10^{-4} \text{ M}$ $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 共存的假設條件下, 進行化學解離平衡反應, 所得 $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 的濃度與 $2.79 \times 10^{-5} \text{ M}$ 的差值, 即 $6.02 \times 10^{-4} \text{ M} - 2.79 \times 10^{-5} \text{ M} = 5.74 \times 10^{-4} \text{ M}$

兩者所伴隨產生的 $[\text{H}^+]$ 的理論計算值, 相對誤差值 = $[(5.78 \times 10^{-4} \text{ M} - 5.74 \times 10^{-4} \text{ M}) / 5.74 \times 10^{-4} \text{ M}] \times 100\% = 0.697\%$

因此, 理論上, 藉檸檬酸(C_iH_3)進行化學解離平衡反應, 所伴隨產生的 $[\text{H}^+]$ 為 $5.78 \times 10^{-4} \text{ M}$ 。

$1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 乙酸(AcH) 與 $5.78 \times 10^{-4} \text{ M}$ $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 共存的假設條件下, 有 $X_9 \text{ mole/l}$ 的乙酸(AcH) $_{(\text{aq})}$ 進行解離, 該化學解離平衡反應可表示為:



由上列之關係式, 可推論出, X_9 值的範圍應為: $0 < X_9 < 1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 。

由上列之關係式, X_9 的理論計算如下:

$$k_a \times (1.00 \times 10^{-3} \text{ M} - X_9 \text{ M}) = (5.78 \times 10^{-4} \text{ M} + X_9 \text{ M}) \times (X_9 \text{ M})$$

$$k_a = 1.75 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$X_9 = 2.81 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 乙酸(AcH) 與 $5.78 \times 10^{-4} \text{ M}$ $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 共存的假設條件下，進行化學解離平衡反應，所得 $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 的濃度為：

$$[\text{H}^+] = 5.78 \times 10^{-4} \text{ M} + X_9 \text{ M} = 6.06 \times 10^{-4} \text{ M} \text{ 。}$$

$$\text{PH} = -\log [\text{H}^+] = 3.22$$

X_4 與 X_9 的相對誤差計算為：

$$\begin{aligned} & [(2.81 \times 10^{-5} \text{ M} - 2.79 \times 10^{-5} \text{ M}) / (2.81 \times 10^{-5} \text{ M})] \times 100\% \\ & = 0.712\% \end{aligned}$$

因此， $[\text{Ac}^-] = 2.79 \times 10^{-5} \text{ M}$ 或 $2.81 \times 10^{-5} \text{ M}$ ，皆為合理的理論計算值。

在 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 乙酸(AcH)及 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 檸檬酸(C_iH_3)水溶液中， $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 檸檬酸(C_iH_3)，在 $2.79 \times 10^{-5} \text{ M}$ $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 共存的假設條件下，進行化學解離平衡反應，係與實際情形相符的合理假設。

因此，在 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 乙酸及 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 檸檬酸水溶液中，各化學成分的濃度計算值為：

$$[\text{AcH}]_F = 1.00 \times 10^{-3} \text{ M} - 2.81 \times 10^{-5} \text{ M} = 9.72 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Ac}^-] = 2.81 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{C}_i\text{H}_3]_F = 1.00 \times 10^{-3} \text{ M} - 5.58 \times 10^{-4} \text{ M} = 4.42 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{C}_i\text{H}_2^-]_F = 5.58 \times 10^{-4} \text{ M} - 1.59 \times 10^{-5} \text{ M} = 5.42 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{C}_i\text{H}^{2-}]_F = 1.59 \times 10^{-5} \text{ M} - 1.05 \times 10^{-8} \text{ M} = 1.59 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[C_i^{3-}] = 1.05 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$[H^+] = 6.06 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[OH^-] = K_w / [H^+] = 1.65 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$PH = -\log [H^+] = 3.22$$

4.2.1.5 評鑑解題結果

評鑑解題結果的步驟，可分成四個部分：

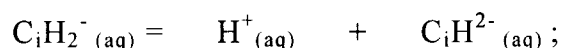
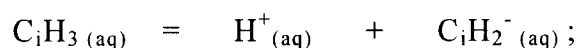
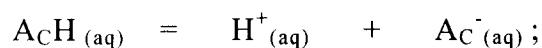
1. 化學反應系統建構的檢驗

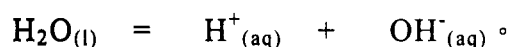
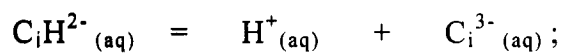
一大氣壓力及 298^oK 的環境條件。

在 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 乙酸及 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 檸檬酸水溶液中，化學試劑有乙酸(acetic acid, A_cH)、檸檬酸(citric acid, C_iH_3)及水($H_2O_{(l)}$)三種，所建構的系統可表示為($A_cH/C_iH_3/H_2O$)系統。

2. 化學性質的的檢驗

乙酸(A_cH)為單質子酸且屬於弱酸，其在水溶液中進行化學解離平衡反應，部分解離成 $H^+_{(aq)}$ 及 $A_c^-_{(aq)}$ ；檸檬酸(C_iH_3)為三質子酸且屬於弱酸，其在水溶液中進行化學解離平衡反應，部分解離成 $H^+_{(aq)}$ 、 $C_iH_2^-_{(aq)}$ 、 $C_iH^{2-}_{(aq)}$ 及 $C_i^{3-}_{(aq)}$ ；水($H_2O_{(l)}$)係屬於弱酸或弱鹼，可進行化學解離平衡反應，部分解離成 $H^+_{(aq)}$ 及 $OH^-_{(aq)}$ 。因此，在乙酸及檸檬酸的水溶液系統($A_cH/C_iH_3/H_2O$)中，可能發生的化學反應，應包括乙酸(A_cH)、檸檬酸(C_iH_3)及水($H_2O_{(l)}$)的化學解離平衡反應，其中化學反應式可表示為：





3. 系統化學成分的檢驗

在(A_cH/C_iH₃/H₂O)系統中，化學成分包括：

A_cH_(aq) (為單質子酸且屬於弱酸)；

H⁺_(aq) (由 A_cH_(aq)、C_iH_{3(aq)}、C_iH_{2⁻(aq)}、C_iH²⁻_(aq) 及 H₂O_(l)解離所得)；

A_c⁻_(aq) (由 A_cH_(aq)解離所得，為 A_cH_(aq)的共軛鹼)；

C_iH_{3(aq)} (為三質子酸且屬於弱酸)；

C_iH_{2⁻(aq)} (由 C_iH_{3(aq)}解離所得，為 C_iH_{3(aq)}的共軛鹼)；

C_iH²⁻_(aq) (由 C_iH_{2⁻(aq)}解離所得，為 C_iH_{2⁻(aq)}的共軛鹼)；

C_i³⁻_(aq) (由 C_iH²⁻_(aq)解離所得，為 C_iH²⁻_(aq)的共軛鹼)；

H₂O_(l) (為弱酸或弱鹼)；

OH⁻_(aq) (由 H₂O_(l) 解離所得)。

4. 系統化學成分相互作用效應的檢驗

(1) 質量平衡的檢驗

$$[A_cH]_F + [A_c^-] = (9.72 \times 10^{-4} M) + (2.81 \times 10^{-5} M) \\ = 1.00 \times 10^{-3} M$$

$$[A_cH]_I = 1.00 \times 10^{-3} M$$

因此，[A_cH]_F + [A_c⁻]_F關係式所得的理論計算值與[A_cH]_I理論計算值的比較，相對誤差小於1%。

$$[C_i^{3-}] + [C_iH^{2-}]_F + [C_iH_2^-]_F + [C_iH_3]_F$$

$$\begin{aligned}
&= (1.05 \times 10^{-8} \text{ M}) + (1.59 \times 10^{-5} \text{ M}) + (5.42 \times 10^{-4} \text{ M}) \\
&+ (4.42 \times 10^{-4} \text{ M}) \\
&= 1.00 \times 10^{-3} \text{ M}
\end{aligned}$$

$$[\text{C}_i\text{H}_3]_i = 1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$$

因此， $[\text{C}_i^{3-}] + [\text{C}_i\text{H}^{2-}]_F + [\text{C}_i\text{H}_2^-]_F + [\text{C}_i\text{H}_3]_F$ 關係式所得的理論計算值與 $[\text{C}_i\text{H}_3]_i$ 理論計算值值的比較，相對誤差小於 1%。

(2) 電荷平衡的檢驗

$$\begin{aligned}
&[\text{OH}^-] + [\text{Ac}^-] + [\text{C}_i\text{H}_2^-]_F + 2[\text{C}_i\text{H}^{2-}]_F + 3[\text{C}_i^{3-}] \\
&= (1.65 \times 10^{-11} \text{ M}) + (2.81 \times 10^{-5} \text{ M}) + (5.42 \times 10^{-4} \text{ M}) \\
&+ 2(1.59 \times 10^{-5} \text{ M}) + 3(1.05 \times 10^{-8} \text{ M}) \\
&= 6.02 \times 10^{-4} \text{ M}
\end{aligned}$$

$$[\text{H}^+] = 6.06 \times 10^{-4} \text{ M}。$$

因此， $[\text{OH}^-] + [\text{Ac}^-] + [\text{C}_i\text{H}_2^-]_F + 2[\text{C}_i\text{H}^{2-}]_F + 3[\text{C}_i^{3-}]$ 關係式所得的理論計算值與 $[\text{H}^+]$ 理論計算值的比較，相對誤差小於 1%。

(3) 解離常數的檢驗

$$\begin{aligned}
&[\text{H}^+][\text{OH}^-] = (6.06 \times 10^{-4} \text{ M}) \times (1.65 \times 10^{-11} \text{ M}) \\
&= 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2
\end{aligned}$$

$$K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$$

因此， $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ 關係式所得的理論計算值與 K_w 值的比較，相對誤差小於 1%。

$$\begin{aligned}
&([\text{Ac}^-][\text{H}^+]) / [\text{AcH}]_F = ((2.79 \times 10^{-5} \text{ M}) \times (6.11 \times 10^{-4} \text{ M})) \\
&/ (9.72 \times 10^{-4} \text{ M}) = 1.75 \times 10^{-5} \text{ M}
\end{aligned}$$

$$k_a = 1.75 \times 10^{-5} \text{ M}$$

因此， $([A_C^-][H^+]) / [A_C H]_F$ 關係式所得的理論計算值與 k_a 值的比較，相對誤差小於 1%。

$$\begin{aligned} ([C_i H_2^-]_F [H^+]) / [C_i H_3]_F &= ((5.42 \times 10^{-4} \text{ M}) \times (6.06 \times 10^{-4} \text{ M})) \\ &/ (4.42 \times 10^{-4} \text{ M}) \\ &= 7.43 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

$$K_1 = 7.41 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} [(7.43 \times 10^{-4} \text{ M} - 7.41 \times 10^{-4} \text{ M}) / (7.41 \times 10^{-4} \text{ M})] \times 100\% \\ = 0.270\% \end{aligned}$$

因此， $([C_i H_2^-]_F [H^+]) / [C_i H_3]_F$ 關係式所得的理論計算值與 k_1 值的比較，相對誤差小於 1%。

$$\begin{aligned} ([C_i H^{2-}]_F [H^+]) / [C_i H_2^-]_F &= ((1.59 \times 10^{-5} \text{ M}) \times (6.06 \times 10^{-4} \text{ M})) \\ &/ (5.42 \times 10^{-4} \text{ M}) \\ &= 1.78 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

$$K_2 = 1.74 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} [(1.78 \times 10^{-5} \text{ M} - 1.74 \times 10^{-5} \text{ M}) / (1.74 \times 10^{-5} \text{ M})] \times 100\% \\ = 2.30\% \end{aligned}$$

因此， $([C_i H^{2-}]_F [H^+]) / [C_i H_2^-]_F$ 關係式所得的理論計算值與 K_2 值的比較，相對誤差略大於 1%。

$$\begin{aligned} ([C_i^{3-}][H^+]) / [C_i H^{2-}]_F &= ((1.05 \times 10^{-8} \text{ M}) \times (6.06 \times 10^{-4} \text{ M})) \\ &/ (1.59 \times 10^{-5} \text{ M}) = 4.00 \times 10^{-7} \text{ M} \end{aligned}$$

$$K_3 = 3.98 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} & [(4.00 \times 10^{-7} \text{ M} - 3.98 \times 10^{-7} \text{ M}) / (3.98 \times 10^{-7} \text{ M})] \times 100\% \\ & = 0.503\% \end{aligned}$$

因此， $([C_i^{3-}][H^+]) / [C_iH^{2-}]_F$ 關係式所得的理論計算值與 K_3 值的比較，相對誤差小於 1%。

4.2.2 問題

問題：為什麼在 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 乙酸(A_cH)及 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 檸檬酸(C_iH_3)水溶液中，PH 等於 3.22？

關於上述問題，其推論說明及步驟整理如下：

4.2.2.1 起始狀態

1. 一大氣壓力及 298°K 的環境。
2. $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 乙酸(A_cH)及 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 檸檬酸(C_iH_3)水溶液。

4.2.2.2 最終狀態

$1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 乙酸(A_cH)及 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 檸檬酸(C_iH_3)水溶液的 PH 理論值等於 3.22。

4.2.2.3 普遍規律

L_1 : 在水溶液中，弱酸($H_nA_{(aq)}$)可進行化學解離平衡反應，並部分解離成 $H^+_{(aq)}$ 、 $H_{n-1}A^-_{(aq)}$ 、 $H_{n-2}A^{2-}_{(aq)}$ 、 \dots 、及 $A^{n-}_{(aq)}$ 。
(弱酸性質)

L_2 : 所有子系統所釋出 $H^+_{(aq)}$ ，都會引響各系統的 $[H^+]$ 理論值計算。
(共同離子效應)

L_3 : 在所有可能釋出 $H^+_{(aq)}$ 的子系統中， $[H^+]$ 理論值的計算步驟，應依次由可釋出較高濃度的 $H^+_{(aq)}$ 的子系統，到可釋出較低濃

度的 $H^+_{(aq)}$ 的子系統，可減少 $[H^+]$ 理論計算值的誤差。
(在多系統中， $[H^+]$ 理論值計算原則)

L₄: $[H^+]$ 理論值計算的三項原則: 1. 計算值應有三位有效數字，
2. 計算值與理論值的相對誤差應小於 1% ， 3. 共存化學成分的
起始濃度應有合理的假設。(精確度及準確度的數值處理原
則) L₅: 在水溶液中，弱酸($H_nA_{(aq)}$)第一解離常數的關係式可表
示為: $K_1 \times [H_nA] = [H_{n-1}A^-] \times [H^+]$ ，第二解離常數的關係式可
表示為: $K_2 \times [H_{n-1}A^-] = [H_{n-2}A^{2-}] \times [H^+]$ ，... ，第 n 解離常數的
關係式可表示為: $K_n \times [HA^{(n-1)-}] = [A^{n-}] \times [H^+]$ 。(弱酸的解離常
數)

L₆: 在固定的壓力及溫度環境下，弱酸的解離常數值維持不變。
(弱酸的解離常數的性質)

L₇: $K_w = [H^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14} M^2$ 。(水的解離常數)

L₈: $PH = -\log[H^+]$ 。(PH 值的定義)

4.2.2.4 先行條件

C₁: 乙酸(A_cH)及檸檬酸(C_iH_3)水溶液。

C₂: 在水溶液中，乙酸(A_cH)屬於弱酸，乙酸(acetic acid)的解離常
數 $k_a = 1.75 \times 10^{-5} M$ 。

C₃: 在水溶液中，檸檬酸(C_iH_3)屬於弱酸，檸檬酸的第一、第二及
第三解離常數分別為: $K_1 = 7.41 \times 10^{-4} M$; $K_2 = 1.74 \times 10^{-5} M$;
 $K_3 = 3.98 \times 10^{-7} M$ 。

C₄: 水(H_2O)屬於弱酸或弱鹼，水(H_2O)的解離常數 $K_w = [H^+][OH^-]$
 $= 1.00 \times 10^{-14} M^2$ 。

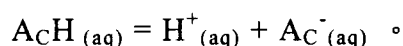
C₅: $1.00 \times 10^{-3} M$ 乙酸(A_cH)及 $1.00 \times 10^{-3} M$ 檸檬酸(C_iH_3)水溶液。

C₆: 一大氣壓力及 298^oK 的環境。

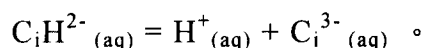
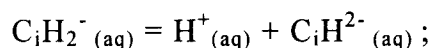
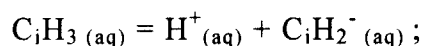
4.2.2.5 推論資料

R₁: 在乙酸(A_cH)及檸檬酸(C_iH₃)水溶液系統(A_cH/C_iH₃/H₂O)中, 可分成三個子系統: A_cH_(aq)、C_iH_{3(aq)} 及 H₂O_(l) 系統。

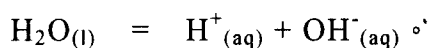
R₂: 在 A_cH_(aq) 系統中, A_cH_(aq) 進行化學解離平衡反應, 部分解離成 H⁺_(aq) 及 AC⁻_(aq), 且其化學反應式可表示為:



R₃: 在 C_iH_{3(aq)} 系統中, C_iH_{3(aq)} 進行化學解離平衡反應, 部分解離成 H⁺_(aq)、C_iH₂⁻_(aq)、C_iH²⁻_(aq) 及 C_i³⁻_(aq), 且其化學反應式可表示為:



R₄: 在 H₂O_(l) 系統中, H₂O_(l) 進行化學解離平衡反應, 部分解離成 H⁺_(aq) 及 OH⁻_(aq), 且其化學反應式可表示為:



R₅: 在(A_cH/C_iH₃/H₂O)系統中, 化學成分包括:

A_cH_(aq) (為單質子酸且屬於弱酸);

H⁺_(aq) (由 A_cH_(aq)、C_iH_{3(aq)}、C_iH₂⁻_(aq)、C_iH²⁻_(aq) 及 H₂O_(l) 解離所得);

AC⁻_(aq) (由 A_cH_(aq) 解離所得, 為 A_cH_(aq) 的共軛鹼);

C_iH_{3(aq)} (為三質子酸且屬於弱酸);

C_iH₂⁻_(aq) (由 C_iH_{3(aq)} 解離所得, 為 C_iH_{3(aq)} 的共軛鹼);

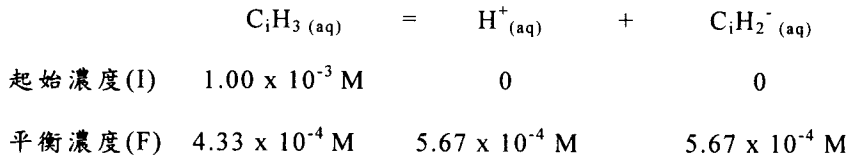
C_iH²⁻_(aq) (由 C_iH₂⁻_(aq) 解離所得, 為 C_iH₂⁻_(aq) 的共軛鹼);

$C_i^{3-}(\text{aq})$ (由 $C_iH^{2-}(\text{aq})$ 解離所得, 為 $C_iH^{2-}(\text{aq})$ 的共軛鹼);

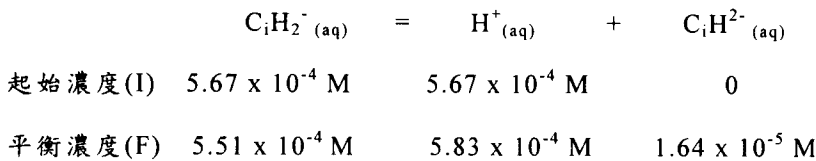
$H_2O(l)$ (為弱酸或弱鹼)。

R₆: 在 $(AcH/C_iH_3/H_2O)$ 系統中, $[H^+]$ 理論值的計算步驟, 應先根據 $C_iH_3(\text{aq})$ 系統所釋出 $H^+(\text{aq})$ 的濃度, 求得初步的 $[H^+]$ 理論計算值, 在共同離子的效應的原則下, 再考慮 $AcH(\text{aq})$ 系統所釋出 $H^+(\text{aq})$ 的濃度, 最後考慮 $H_2O(l)$ 系統所釋出 $H^+(\text{aq})$ 的濃度, 計算出最終的 $[H^+]$ 理論計算值。

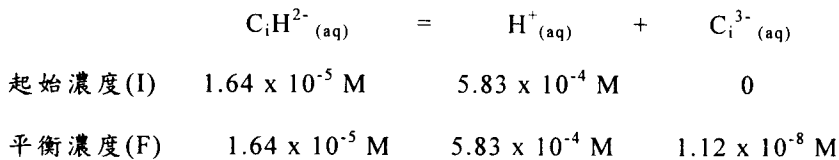
R₇: $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 檸檬酸 (C_iH_3), 在無任何化學成分影響的假設條件下, 進行的化學解離平衡反應, 可表示為:



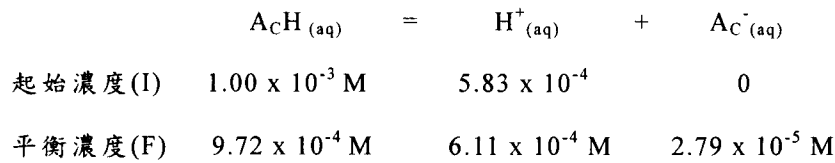
R₈: $5.67 \times 10^{-4} \text{ M}$ $C_iH_2^-(\text{aq})$ 與 $5.67 \times 10^{-4} \text{ M}$ $H^+(\text{aq})$ 共存的假設條件下, 進行的化學解離平衡反應, 可表示為:



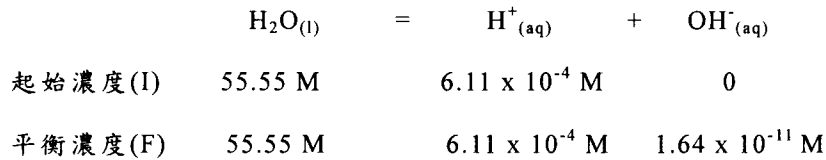
R₉: $1.64 \times 10^{-5} \text{ M}$ $C_iH^{2-}(\text{aq})$ 與 $5.83 \times 10^{-4} \text{ M}$ $H^+(\text{aq})$ 共存的假設條件下, 進行的化學解離平衡反應, 可表示為:



R₁₀: $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 乙酸 (AcH) 與 $5.83 \times 10^{-4} \text{ M}$ $H^+(\text{aq})$ 共存的假設條件下, 進行的化學解離平衡反應, 可表示為:



R₁₁: 55.55 M 水(H₂O_(l))與 $6.11 \times 10^{-4} \text{ M H}^+_{(\text{aq})}$ 共存的假設條件下，進行的化學解離平衡反應，可表示為：



R₁₂: $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 檸檬酸(C_iH₃)，在無任何化學成分影響的假設條件下，進行的化學解離平衡反應，再考慮 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 乙酸(A_cH)的化學解離平衡反應，最後考慮 55.55 M 水(H₂O_(l))的化學解離平衡反應，所得各化學成分的濃度為：

$$[\text{A}_c\text{H}]_F = 9.72 \times 10^{-4} \text{ M};$$

$$[\text{A}_c^-] = 2.79 \times 10^{-5} \text{ M};$$

$$[\text{C}_i\text{H}_3]_F = 4.33 \times 10^{-4} \text{ M};$$

$$[\text{C}_i\text{H}_2^-]_F = 5.51 \times 10^{-4} \text{ M};$$

$$[\text{C}_i\text{H}^{2-}]_F = 1.64 \times 10^{-5} \text{ M};$$

$$[\text{C}_i^{3-}] = 1.12 \times 10^{-8} \text{ M};$$

$$[\text{OH}^-] = 1.64 \times 10^{-11} \text{ M};$$

$$[\text{H}^+] = 6.11 \times 10^{-4} \text{ M}。$$

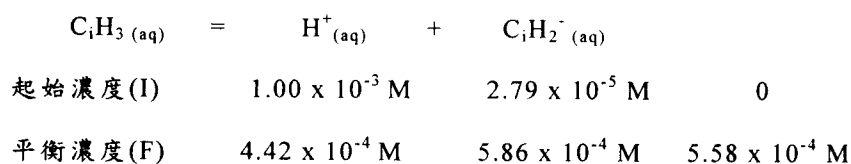
R₁₃: $[\text{C}_i\text{H}_2^-]_F [\text{H}^+]) / [\text{C}_i\text{H}_3]_F$ 關係式所得的理論計算值與 k_1 值的比較，相對誤差大於 1%； $([\text{C}_i\text{H}^{2-}]_F [\text{H}^+]) / [\text{C}_i\text{H}_2^-]_F$ 關係式所得的理論計算值與 K_2 值的比較，相對誤差大於 1%； $([\text{C}_i^{3-}][\text{H}^+]) / [\text{C}_i\text{H}^{2-}]_F$ 關係式所得的理論計算值與 K_3 值的比

較，相對誤差大於 1%。

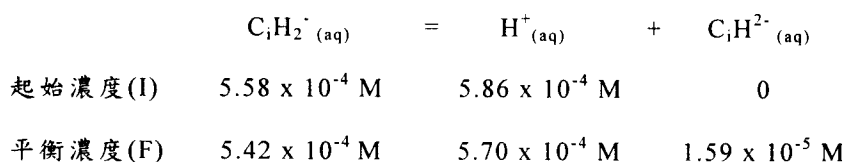
R₁₄:根據計算結果，得知 $[Ac^-] = 2.79 \times 10^{-5} M$ 。因此，無任何化學反應成分存在的假設，係與實際情形不符，應予以修正。

R₁₅: $1.00 \times 10^{-3} M$ 檸檬酸(C_iH_3)，應修正為在 $2.79 \times 10^{-5} M H^+_{(aq)}$ 共存的假設條件下，進行的化學解離平衡反應，再考慮 $1.00 \times 10^{-3} M$ 乙酸(AcH) 的化學解離平衡反應，最後考慮 $55.55 M$ 水($H_2O_{(l)}$) 的化學解離平衡反應。

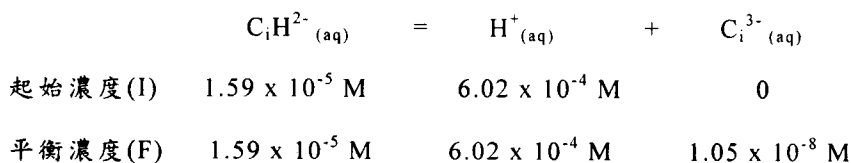
R₁₆: $1.00 \times 10^{-3} M$ 檸檬酸(C_iH_3) 與 $2.79 \times 10^{-5} M H^+_{(aq)}$ 共存的假設條件下，進行的化學解離平衡反應，可表示為：



R₁₇: $5.58 \times 10^{-4} M C_iH_2^-_{(aq)}$ 與 $5.86 \times 10^{-4} M H^+_{(aq)}$ 共存的假設條件下，進行的化學解離平衡反應，可表示為：



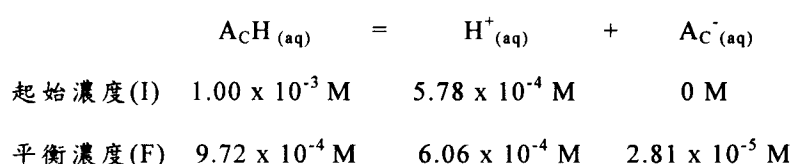
R₁₈: $1.59 \times 10^{-5} M C_iH^{2-}_{(aq)}$ 與 $6.02 \times 10^{-4} M H^+_{(aq)}$ 共存的假設條件下，進行的化學解離平衡反應，可表示為：



R₁₉:藉 $1.00 \times 10^{-3} M$ 檸檬酸(C_iH_3)進行化學解離平衡反應，所伴隨產生的 $[H^+]$ 的理論計算值，應等於 $[C_iH_2^-]_i$ 、 $[C_iH^{2-}]_i$ 及 $[C_i^{3-}]_i$ 的

總值, $[C_iH_2^-]_I + [C_iH^{2-}]_I + [C_i^{3-}] = X_6 M + X_7 M + X_8 M = 5.78 \times 10^{-4} M$, 或者, 所伴隨產生的 $[H^+]$ 的理論計算值, 應等於 $1.59 \times 10^{-5} M C_iH^{2-}_{(aq)}$ 與 $6.02 \times 10^{-4} M H^+_{(aq)}$ 共存的假設條件下, 進行化學解離平衡反應, 所得 $H^+_{(aq)}$ 的濃度與 $2.79 \times 10^{-5} M$ 的差值, 即 $6.02 \times 10^{-4} M - 2.79 \times 10^{-5} M = 5.74 \times 10^{-4} M$ 。

R₂₀: $1.00 \times 10^{-3} M$ 乙酸(A_CH) 與 $5.78 \times 10^{-4} M H^+_{(aq)}$ 共存的假設條件下, 進行的化學解離平衡反應, 可表示為:



R₂₁: $[A_{C^-}] = 2.79 \times 10^{-5} M$ 或 $2.81 \times 10^{-5} M$, 皆為合理的理論計算值。

R₂₂: $1.00 \times 10^{-3} M$ 檸檬酸(C_iH_3), 在 $2.79 \times 10^{-5} M H^+_{(aq)}$ 共存的假設條件下, 進行的化學解離平衡反應, 再考慮 $1.00 \times 10^{-3} M$ 乙酸(A_CH)的化學解離平衡反應, 最後考慮 $55.55 M$ 水($H_2O_{(l)}$) 的化學解離平衡反應, 所得各化學成分的濃度為:

$$[A_{CH}]_F = 9.72 \times 10^{-4} M;$$

$$[A_{C^-}] = 2.81 \times 10^{-5} M;$$

$$[C_iH_3]_F = 4.42 \times 10^{-4} M;$$

$$[C_iH_2^-]_F = 5.42 \times 10^{-4} M;$$

$$[C_iH^{2-}]_F = 1.59 \times 10^{-5} M;$$

$$[C_i^{3-}] = 1.05 \times 10^{-8} M;$$

$$[H^+] = 6.06 \times 10^{-4} M;$$

$$[OH^-] = 1.65 \times 10^{-11} M;$$

R₂₃: 在 $1.00 \times 10^{-3} M$ 乙酸(A_CH)、 $1.00 \times 10^{-3} M$ 檸檬酸(C_iH_3)及

H₂O_(l)系統結合下，所得 PH 理論計算值等於 3.22。

4.2.2.6 推論過程

1. $C_1 \rightarrow R_1$ 。
2. $R_1 \& C_2 \& L_1 \rightarrow R_2$ 。
3. $R_1 \& C_3 \& L_1 \rightarrow R_3$ 。
4. $R_1 \& C_4 \& L_1 \rightarrow R_4$ 。
5. $R_2 \& R_3 \& R_4 \& L_2 \rightarrow R_5$ 。
6. $R_5 \& C_2 \& C_3 \& C_4 \& C_5 \& L_3 \rightarrow R_6$ 。
7. $R_6 \& C_3 \& L_2 \& L_4 \rightarrow R_7$ 。
8. $R_7 \& C_3 \& L_2 \& L_4 \rightarrow R_8$ 。
9. $R_8 \& C_3 \& L_2 \& L_4 \rightarrow R_9$ 。
10. $R_9 \& R_6 \& C_2 \& L_2 \& L_4 \rightarrow R_{10}$ 。
11. $R_{10} \& R_6 \& C_4 \& L_2 \& L_4 \& L_7 \rightarrow R_{11}$ 。
12. $R_{11} \& R_7 \& R_8 \& R_9 \& R_{10} \rightarrow R_{12}$ 。
13. $R_{12} \& C_6 \& L_4 \rightarrow R_{13}$ 。
14. $R_{12} \& R_7 \rightarrow R_{14}$ 。
15. $R_{14} \& R_6 \& L_4 \rightarrow R_{15}$ 。
16. $R_{15} \& C_3 \& L_2 \& L_4 \rightarrow R_{16}$ 。
17. $R_{16} \& C_3 \& L_2 \& L_4 \rightarrow R_{17}$ 。
18. $R_{17} \& C_3 \& L_2 \& L_4 \rightarrow R_{18}$ 。
19. $R_{18} \& R_{16} \& L_4 \rightarrow R_{19}$ 。
20. $R_9 \& R_{15} \& R_{16} \& L_2 \& L_4 \rightarrow R_{20}$ 。
21. $R_{20} \& R_{16} \& L_4 \rightarrow R_{21}$ 。
22. $R_{21} \& R_{16} \& R_{17} \& R_{18} \& R_{20} \& L_7 \rightarrow R_{22}$ 。

$$23. R_{22} \ \& \ R_1 \ \& \ L_8 \ \rightarrow \ R_{23} \circ$$

第 5 章 結論與建議

5.1 結論

5.1.1 (HCl/H₂O)系統

5.1.1.1 (HCl/H₂O)系統的分析

(HCl/H₂O)系統的分析結果，可分成四個部分：

1.化學反應系統

一大氣壓力及 298°K 的環境條件。

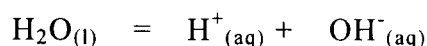
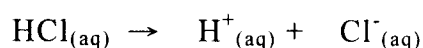
在氫氯酸水溶液中，化學試劑有氫氯酸(HCl_(l))及水(H₂O_(l))兩種，所建構的系統可表示為(HCl/H₂O)。

2.化學性質

氫氯酸(HCl_(l))在水溶液中，係屬於強酸，可完全解離成 H⁺_(aq)及 Cl⁻_(aq)。

水(H₂O_(l))係屬於弱酸或弱鹼，可進行化學解離平衡反應，部分解離成 H⁺_(aq)及 OH⁻_(aq)，其中 [H⁺][OH⁻] = 1.00 x 10⁻¹⁴ M²

在氫氯酸水溶液系統(HCl/H₂O)中，化學反應包括：



3.系統化學成分

在氫氯酸水溶液系統(HCl/H₂O)中，化學成分包括：

H⁺_(aq)(由 HCl_(aq)及 H₂O_(l)解離所得，具有共同離子的效應)；

Cl⁻_(aq)(由 HCl_(aq)解離所得，為 HCl_(aq)的共軛鹼)；

H₂O_(l)(為弱酸或弱鹼)；

$\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ (由 $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ 解離所得)。

4. 系統化學成分相互作用效應

(1) 電荷平衡

$$[\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] = [\text{H}^+]$$

(2) 解離常數

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$$

(3) 質量平衡

$$[\text{HCl}]_{\text{B}} = [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{I}} = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{F}} + [\text{OH}^-]$$

其中, $[\text{HCl}]_{\text{B}}$ 表示 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 解離前濃度,

$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{I}}$ 表示在反應起始前, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$ 的濃度,

$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{F}}$ 表示在反應達到平衡時, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$ 的濃度。

5.1.1.2 (HCl/H₂O)系統分析的說明圖

化學反應系統	化學性質	系統化學成分	系統化學成分相互作用效應
一大氣壓力 298°K (HCl/H ₂ O)	$\text{HCl}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$	$\text{H}^+_{(\text{aq})}$ $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$	電荷平衡 $[\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] = [\text{H}^+]$ 解離常數 $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ 質量平衡 $[\text{HCl}]_{\text{B}} = [\text{Cl}^-]$ $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{I}} = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{F}} + [\text{OH}^-]$

5.1.1.3 「為什麼在 $1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ 氫氯酸水溶液中，PH 等於 6.79？」的解釋

普遍規律	說明者
<p>L₁: 在水溶液中，強酸($\text{H}_n\text{X}_{(\text{aq})}$)可完全解離成 $n\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 及 $\text{X}^{n-}_{(\text{aq})}$。(強酸性質)</p> <p>L₂: 在水溶液中，弱酸($\text{H}_n\text{A}_{(\text{aq})}$)可進行化學解離平衡反應，並部分解成 $\text{H}^+_{(\text{aq})}$、$\text{H}_{n-1}\text{A}^-_{(\text{aq})}$、$\text{H}_{n-2}\text{A}^{2-}_{(\text{aq})}$、...、及 $\text{A}^{n-}_{(\text{aq})}$。(弱酸性質)</p> <p>L₃: 所有子系統所釋出 $\text{H}^+_{(\text{aq})}$，都會引響各系統的 $[\text{H}^+]$ 理論值計算。(共同離子效應)</p> <p>L₄: 在所有可能釋出 $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 的子系統中，$[\text{H}^+]$ 理論值的計算步驟，應依次由可釋出較高濃度的 $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 的子系統，到可釋出較低濃度的 $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 的子系統，可減少 $[\text{H}^+]$ 理論計算值的誤差。(在多系統中，$[\text{H}^+]$ 理論值計算原則)</p> <p>L₅: $[\text{H}^+]$ 理論值計算的三項原則: 1. 計算值應有三位有效數字，2. 計算值與理論值的相對誤差應小於 1%，3. 共存化學成分的起始濃度應有合理的假設。(精確度及準確度的數值處理原則)</p> <p>L₆: 在水溶液中，弱酸($\text{H}_n\text{A}_{(\text{aq})}$)第一解離常數的關係式可表示為: $K_1 \times [\text{H}_n\text{A}] = [\text{H}_{n-1}\text{A}^-] \times [\text{H}^+]$ 第二解離常數的關係式可表示為: $K_2 \times [\text{H}_{n-1}\text{A}^-] = [\text{H}_{n-2}\text{A}^{2-}] \times [\text{H}^+]$... , 第 n 解離常數的關係式可表示為: $K_n \times [\text{HA}^{(n-1)-}] = [\text{A}^{n-}] \times [\text{H}^+]$ (弱酸的解離常數)</p> <p>L₇: 在固定的壓力及溫度環境下，弱酸的解離常數值維持不變。(弱酸的解離常數的性質)</p> <p>L₈: $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$。(水的解離常數)</p> <p>L₉: $\text{PH} = -\log[\text{H}^+]$。(PH 值的定義)</p> <p>先行條件</p> <p>C₁: 氫氯酸水溶液。</p> <p>C₂: 在水溶液中，氫氯酸屬於強酸。</p> <p>C₃: 水屬於弱酸或弱鹼，水(H_2O)的解離常數 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$。</p> <p>C₄: 氫氯酸水溶液的濃度為 $1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$。</p> <p>C₅: 一大氣壓力及 298° K 的環境。</p>	
<p>結論</p> <p>R₉: 在 $1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ 的 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 的系統及 $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ 系統結合下，所得 PH 理論計算值等於 6.79。</p>	<p>被說明者</p>

5.1.2 (A_cH/C_iH₃/H₂O)系統

5.1.2.1 (A_cH/C_iH₃/H₂O)系統的分析

(A_cH/C_iH₃/H₂O)系統的分析結果，可分成四個部分：

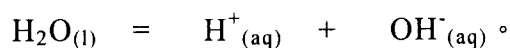
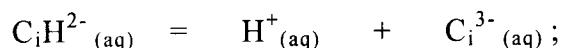
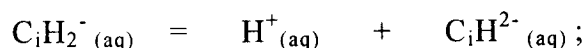
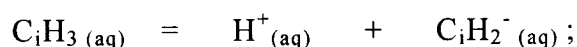
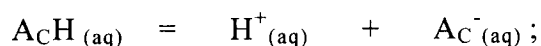
1. 化學反應系統建構的檢驗

一大氣壓力及 298^oK 的環境條件。

在乙酸及檸檬酸水溶液中，化學試劑有乙酸(acetic acid, A_cH)、檸檬酸(citric acid, C_iH₃)及水(H₂O_(l))三種，所建構的系統可表示為(A_cH/C_iH₃/H₂O)系統。

2. 化學性質

乙酸(A_cH)為單質子酸且屬於弱酸，其在水溶液中進行化學解離平衡反應，部分解離成 H⁺_(aq)及 AC⁻_(aq)；檸檬酸(C_iH₃)為三質子酸且屬於弱酸，其在水溶液中進行化學解離平衡反應，部分解離成 H⁺_(aq)、C_iH₂⁻_(aq)、C_iH²⁻_(aq)及 C_i³⁻_(aq)；水(H₂O_(l))係屬於弱酸或弱鹼，可進行化學解離平衡反應，部分解離成 H⁺_(aq)及 OH⁻_(aq)。因此，在乙酸及檸檬酸的水溶液系統(A_cH/C_iH₃/H₂O)中，可能發生的化學反應，應包括乙酸(A_cH)、檸檬酸(C_iH₃)及水(H₂O_(l))的化學解離平衡反應，其中化學反應式可表示為：



3. 系統化學成分

在(AcH/C_iH₃/H₂O)系統中，化學成分包括：

AcH_(aq) (為單質子酸且屬於弱酸)；

H⁺_(aq) (由 AcH_(aq)、C_iH_{3(aq)}、C_iH_{2⁻(aq)}、C_iH²⁻_(aq) 及 H₂O_(l)解離所得)；

Ac⁻_(aq) (由 AcH_(aq)解離所得，為 AcH_(aq)的共軛鹼)；

C_iH_{3(aq)} (為三質子酸且屬於弱酸)；

C_iH_{2⁻(aq)} (由 C_iH_{3(aq)}解離所得，為 C_iH_{3(aq)}的共軛鹼)；

C_iH²⁻_(aq) (由 C_iH_{2⁻(aq)}解離所得，為 C_iH_{2⁻(aq)}的共軛鹼)；

C_i³⁻_(aq) (由 C_iH²⁻_(aq)解離所得，為 C_iH²⁻_(aq)的共軛鹼)；

H₂O_(l) (為弱酸或弱鹼)；

OH⁻_(aq) (由 H₂O_(l)解離所得)。

4. 系統化學成分相互作用

(1) 質量平衡

$$[\text{AcH}]_I = [\text{AcH}]_F + [\text{Ac}^-]$$

$$[\text{C}_i\text{H}_3]_I = [\text{C}_i^{3-}] + [\text{C}_i\text{H}^{2-}]_F + [\text{C}_i\text{H}_2^-]_F + [\text{C}_i\text{H}_3]_F$$

(2) 電荷平衡

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Ac}^-] + [\text{C}_i\text{H}_2^-]_F + 2[\text{C}_i\text{H}^{2-}]_F + 3[\text{C}_i^{3-}]$$

(3) 解離常數

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$k_a = ([\text{Ac}^-][\text{H}^+]) / [\text{AcH}]_F$$

$$K_1 = ([\text{C}_i\text{H}_2^-]_F [\text{H}^+]) / [\text{C}_i\text{H}_3]_F =$$

$$K_2 = ([C_iH_2^-]_F [H^+]) / [C_iH_2^-]_F$$

$$K_3 = ([C_i^{3-}][H^+]) / [C_iH_2^-]_F$$

其中， $[AcH]_I$ 表示在反應起始前， $AcH_{(aq)}$ 的濃度，

$[C_iH_3]_I$ 表示在反應起始前， $C_iH_3_{(aq)}$ 的濃度，

$[AcH]_F$ 表示在反應達到平衡時， $AcH_{(aq)}$ 的濃度，

$[C_iH_3]_F$ 表示在反應達到平衡時， $C_iH_3_{(aq)}$ 的濃度，

$[C_iH_2^-]_F$ 表示在反應達到平衡時， $C_iH_2^-_{(aq)}$ 的濃度，

$[C_iH^{2-}]_F$ 表示在反應達到平衡時， $C_iH^{2-}_{(aq)}$ 的濃度。

5.1.2.2 ($AcH/C_iH_3/H_2O$)系統分析的說明圖

化學反應系統	化學性質	系統化學成分	系統化學成分相互作用效應
一大氣壓力 298°K ($AcH/C_iH_3/H_2O$)	$AcH_{(aq)} = H^+_{(aq)} + Ac^-_{(aq)}$ $C_iH_3_{(aq)} = H^+_{(aq)} + C_iH_2^-_{(aq)}$ $C_iH_2^-_{(aq)} = H^+_{(aq)} + C_iH^{2-}_{(aq)}$ $C_iH^{2-}_{(aq)} = H^+_{(aq)} + C_i^{3-}_{(aq)}$ $H_2O_{(l)} = H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$	$AcH_{(aq)}$ $H^+_{(aq)}$ $Ac^-_{(aq)}$ $C_iH_3_{(aq)}$ $C_iH_2^-_{(aq)}$ $C_iH^{2-}_{(aq)}$ $C_i^{3-}_{(aq)}$ $H_2O_{(l)}$ $OH^-_{(aq)}$	質量平衡 $[AcH]_I = [AcH]_F + [Ac^-]$ $[C_iH_3]_I = [C_i^{3-}] + [C_iH_2^-]_F + [C_iH_2^-]_F + [C_iH_3]_F$ 電荷平衡 $[H^+] = [OH^-] + [Ac^-] + [C_iH_2^-]_F + 2[C_iH^{2-}]_F + 3[C_i^{3-}]$ 解離常數 $K_w = [H^+][OH^-]$ $k_a = ([Ac^-][H^+]) / [AcH]_F$ $K_1 = ([C_iH_2^-]_F [H^+]) / [C_iH_3]_F$ $K_2 = ([C_iH^{2-}]_F [H^+]) / [C_iH_2^-]_F$ $K_3 = ([C_i^{3-}][H^+]) / [C_iH^{2-}]_F$

5.1.2.3 「為什麼在 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 乙酸(A_cH)及 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 檸檬酸(C_iH_3)水溶液中，PH 值應等於 3.22 ?」的解釋

普遍規律	說明者
<p>L₁: 在水溶液中，弱酸($\text{H}_n\text{A}_{(\text{aq})}$)可進行化學解離平衡反應，並部分解離成 $\text{H}^+_{(\text{aq})}$、$\text{H}_{n-1}\text{A}^-_{(\text{aq})}$、$\text{H}_{n-2}\text{A}^{2-}_{(\text{aq})}$、...、及 $\text{A}^{n-}_{(\text{aq})}$。 (弱酸性質)</p> <p>L₂: 所有子系統所釋出 $\text{H}^+_{(\text{aq})}$，都會引響各系統的 $[\text{H}^+]_{\text{理論值}}$ 計算。 (共同離子效應)</p> <p>L₃: 在所有可能釋出 $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 的子系統中，$[\text{H}^+]_{\text{理論值}}$ 的計算步驟，應依次由可釋出較高濃度的 $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 的子系統，到可釋出較低濃度的 $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 的子系統，可減少 $[\text{H}^+]_{\text{理論值}}$ 計算值的誤差。 (在多系統中，$[\text{H}^+]_{\text{理論值}}$ 計算原則)</p> <p>L₄: $[\text{H}^+]_{\text{理論值}}$ 計算的三項原則：1. 計算值應有三位有效數字，2. 計算值與理論值的相對誤差應小於 1%，3. 共存化學成分的起始濃度應有合理的假設。 (精確度及準確度的數值處理原則)</p> <p>L₅: 在水溶液中，弱酸($\text{H}_n\text{A}_{(\text{aq})}$)第一解離常數的關係式可表示為： $\text{K}_1 \times [\text{H}_n\text{A}] = [\text{H}_{n-1}\text{A}^-] \times [\text{H}^+]_{\text{理論值}}$，第二解離常數的關係式可表示為：$\text{K}_2 \times [\text{H}_{n-1}\text{A}^-] = [\text{H}_{n-2}\text{A}^{2-}] \times [\text{H}^+]_{\text{理論值}}$，...，第 n 解離常數的關係式可表示為：$\text{K}_n \times [\text{H}_{n-1}\text{A}^{(n-1)-}] = [\text{A}^{n-}] \times [\text{H}^+]_{\text{理論值}}$。 (弱酸的解離常數)</p> <p>L₆: 在固定的壓力及溫度環境下，弱酸的解離常數值維持不變。 (弱酸的解離常數的性質)</p> <p>L₇: $\text{K}_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$。(水的解離常數)</p> <p>L₈: $\text{PH} = -\log[\text{H}^+]_{\text{理論值}}$。(PH 值的定義)</p>	
<p>先行條件</p> <p>C₁: 乙酸(A_cH)及檸檬酸(C_iH_3)水溶液。</p> <p>C₂: 在水溶液中，乙酸(A_cH)屬於弱酸，乙酸(acetic acid)的解離常數 $k_a = 1.75 \times 10^{-5} \text{ M}$。</p> <p>C₃: 在水溶液中，檸檬酸($\text{C}_i\text{H}_3$)屬於弱酸，檸檬酸的第一、第二及第三解離常數分別為：$\text{K}_1 = 7.41 \times 10^{-4} \text{ M}$； $\text{K}_2 = 1.74 \times 10^{-5} \text{ M}$；$\text{K}_3 = 3.98 \times 10^{-7} \text{ M}$。</p> <p>C₄: 水($\text{H}_2\text{O}$)屬於弱酸或弱鹼，水($\text{H}_2\text{O}$)的解離常數 $\text{K}_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$。</p> <p>C₅: $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 乙酸(A_cH)及 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 檸檬酸(C_iH_3)水溶液。</p>	
<p>結論</p> <p>R₂₃: 在 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 乙酸(A_cH)及 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 檸檬酸(C_iH_3)系統及 $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$系統結合下，所得 PH 理論計算值等於 3.22。</p>	<p>被說明者</p>

5.2 建議

根據(HCl/H₂O)系統及(A_cH/C_iH₃/H₂O)系統的解釋實例，所挑選出基本的普遍規律及先行條件，可作為酸鹼反應單元的教材核心概念及主要教學目標，再配合適當的解題及解釋實例，必成為一有效的教學方法及策略。根據本研究結果，在酸鹼反應單元中，基本的普遍規律應包括：

1. 在水溶液中，強酸(H_nX_(aq))可完全解離成 nH⁺_(aq)及 Xⁿ⁻_(aq)。
(強酸性質)
2. 在水溶液中，弱酸(H_nA_(aq))可進行化學解離平衡反應，並部分解離成 H⁺_(aq)、H_{n-1}A⁻_(aq)、H_{n-2}A²⁻_(aq)、…、及 Aⁿ⁻_(aq)。
(弱酸性質)
3. 所有子系統所釋出 H⁺_(aq)，都會引響各系統的[H⁺]理論值計算。
(共同離子效應)
4. 在所有可能釋出 H⁺_(aq)的子系統中，[H⁺]理論值的計算步驟，應依次由可釋出較高濃度的 H⁺_(aq)的子系統，到可釋出較低濃度的 H⁺_(aq)的子系統，可減少[H⁺]理論計算值的誤差。
(在多系統中，[H⁺]理論值計算原則)
5. 在水溶液中，弱酸(H_nA_(aq))第一解離常數的關係式可表示為：
 $K_1 \times [H_nA] = [H_{n-1}A^-] \times [H^+]$ ，第二解離常數的關係式可表示為：
 $K_2 \times [H_{n-1}A^-] = [H_{n-2}A^{2-}] \times [H^+]$ ，…，第 n 解離常數的關係式可表示為： $K_n \times [HA^{(n-1)-}] = [A^{n-}] \times [H^+]$ 。(弱酸的解離常數)
6. 在固定的壓力及溫度環境下，弱酸的解離常數值維持不變。
(弱酸的解離常數的性質)
7. $K_w = [H^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14} M^2$ 。(水的解離常數)
8. $PH = -\log[H^+]$ 。(PH 值的定義)

9. $[H^+]$ 理論值計算的三項原則：1. 計算值應有三位有效數字，
2. 計算值與理論值的相對誤差應小於 1% ， 3. 共存化學成分的
起始濃度應有合理的假設。(精確度及準確度的數值處理原則)

基本的先行條件應包括：

1. 一大氣壓力及 298°K 的環境。
2. 水(H_2O)屬於弱酸或弱鹼，水(H_2O)的解離常數 $K_w = [H^+][OH^-]$
 $= 1.00 \times 10^{-14} M^2$ 。
3. 在水溶液中，乙酸(A_cH)屬於弱酸，乙酸(acetic acid)的解離常
數 $k_a = 1.75 \times 10^{-5} M$ 。
4. 在水溶液中，檸檬酸(C_iH_3)屬於弱酸，檸檬酸的第一、第二及
第三解離常數分別為： $K_1 = 7.41 \times 10^{-4} M$ ； $K_2 = 1.74 \times 10^{-5} M$ ；
 $K_3 = 3.98 \times 10^{-7} M$ 。

參考文獻

中文部分

王海山, 王續琨(民 87)。科學方法百科。臺北市: 恩楷股份有限公司。

黃天守(民 78)。化學化工藥學大辭典。臺北市: 大學圖書出版社。

陸健體(民 83)。關於世界的問答: 科學說明。臺北市: 淑馨出版社。

英文部分

Lewis, Richard J.(1997). *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*,
thirteenth edition. John Wiley & Sons, Inc.