

第二十八屆國際化學奧林匹亞競賽 一試題參考解答及評分標準 (III)

張一知* 陸大榮#

林金全+ 方泰山*

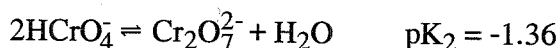
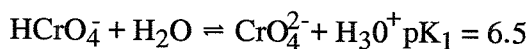
*國立臺灣師範大學化學系

+國立臺灣大學化學系

#國立中興大學化學系

問題 4. : (8 分)

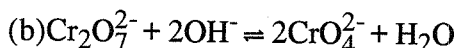
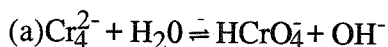
重鉻酸鉀 ($K_2Cr_2O_7$) 是最常用的沈澱劑之一。已知 Cr(VI) 在水溶液中的平衡為：



其它和 Cr(VI) 有關的平衡都可以不考慮。所有離子之活性係數都當為 1。

- 問 1. 水的離子度積： $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$

估算 (a) 及 (b) 兩式的平衡常數



- 問 2. 將下列 (a) 至 (d) 的反應物分別加入重鉻酸鉀的水溶液中，則 1b 的平衡移動方向分別為何？〔考慮 $BaCrO_4$ 的溶度積 (solubility product) 為 1.2×10^{-10} ，而 $BaCr_2O_7$ 則可溶於水〕

(a) KOH

(b) HCl

(c) $BaCl_2$

(d) H_2O (需利用到上述四個平衡方程式)

• 問 3. 計算下列溶液的 pH 值。

(已知醋酸之 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)

(a) 0.010M K_2CrO_4

(b) 0.010M $K_2Cr_2O_7$

(c) 0.010M $K_2Cr_2O_7$ + 0.10M CH_3COOH

• 問 4. 計算下列 (a) 及 (b) 離子在含 0.010M 之 $K_2Cr_2O_7$ 和 0.10M 之 CH_3COOH 的溶液中的平衡濃度。

(a) CrO_4^{2-}

(b) $Cr_2O_7^{2-}$

問題 4. 解答及評分標準

總分共 92 分

各小題，依所得正確數值及運算過程給分。包括運算式的導出及計算數值的運作。各小題給分標準註在方括弧內，而部份給分則在圓括弧內。每小題後面給予一些共同評分標準的建議，若有特別的評分建議則以 (*) 標之。共同可能的錯誤情形，儘量予以指出，若未見過的特別答案，評分標準能儘量前後一致的方法評分，確實有些小題，沒有所謂部份分數，不是零分，就是滿分。

(a)

平 衡 常 數	$3.2 \cdot 10^{-8}$ [3]分(1,3)
計算 $[HCrO_4^-][OH^-]/[CrO_4^{2-}] = [H^+][OH^-]/([H^+][CrO_4^{2-}]/[HCrO_4^-]) = K_w/K_1 =$ $1.0 \cdot 10^{-14}/3.16 \cdot 10^{-7} = 3.2 \cdot 10^{-8}$	
	[4]分(2)

建議：

(*) 爲了和所給予數據之精確度去解答問題，所得之常數或濃度值必須在二位有效數字範圍內，若 pH 之對數值也需在二位有效數字。

(b)

平衡常數	$4.4 \cdot 10^{13}$	[3]分(1,4)
計算 $K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+][\text{HCrO}_4^-]}{([\text{HCrO}_4^-])^2/([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}])} \cdot \frac{([\text{H}^+][\text{OH}^-])^2}{K_1^2/(K_2K_w^2)} = 10^{-2} \cdot 6.50 / 10^{1.36} \cdot 10^{-2} \cdot 14.00 = 10^{13.64} = 4.4 \cdot 10^{13}$		
		[5]分(2)

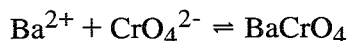
2. 請在空格內填寫正確答案

平衡移動的方向	向左	向右	不動
(a) [1]分		<input checked="" type="checkbox"/>	
(b) [1]分	<input checked="" type="checkbox"/>		
(c) [1]分		<input checked="" type="checkbox"/>	
(d) [1]分		<input checked="" type="checkbox"/>	

計算的部份：

(a)及(b)其答案很明顯。

(c)BaCl₂平衡之向右移動是由於鉻離子和鉍離子形成難溶的鉻酸鉍：



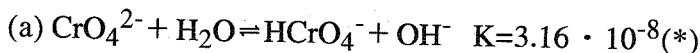
(d)此答案，似乎相當奇特。因為水在平衡方程式裡是在右側。然而，這是過於呆板的想法，事實上，在非常稀的水溶液中，水的濃度可視為常數，加水不會影響。不管怎樣，加水至重鉻酸鉀，稀釋了該溶液，使得平衡向重鉻酸根離子方向（即向右）移動。其次，就是，在重鉻酸鉀水溶液中，其pH < 7，可由本題的描述得證（亦可參考3b之結果）。就本題而論，是增大pH值，也就是平衡向右。

3. pH值

(a)見計算	9.25	[3]分(1,5)
(b)見計算	4.20	[3]分(1,7)
(c)見計算	2.87	[3]分(1,9)

第二十八屆國際化學奧林匹亞競賽—試題參考解答及評分標準 (III)

計算：



$$c_{\text{Cr}} = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \approx [\text{CrO}_4^{2-}],$$

$$[\text{HCrO}_4^-] \approx [\text{OH}^-] (**)$$

$$[\text{OH}^-]^2 / c_{\text{Cr}} = K, [\text{OH}^-] = \sqrt{K c_{\text{Cr}}} = \sqrt{3.16 \cdot 10^{-8} \cdot 0.01} = 1.78 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{H}^+] = 5.65 \cdot 10^{-10}, \text{pH} = 9.25$$

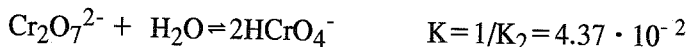
[7]分(2,6)

評析：

(*) 本常數曾在 1a 計算過。

(**) 這些近似值可以接受，因為鉻酸根離子為非常弱的鹼，其 K 值相當小，而 c_{Cr} 則非常大。因此，本題之計算 pH 值，很簡潔的平方根值就可解出，亦可參見 3b 及 3c 之解法。

(b)



$$[\text{H}^+] \approx [\text{CrO}_4^{2-}] [\text{H}^+] = \sqrt{K_1 [\text{HCrO}_4^{2-}]} (*)$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = ?$$

$$c_{\text{Cr}} = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{M} (**) = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \approx [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] (***)$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = x; K_2 = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{HCrO}_4^{2-}] = (c_{\text{Cr}} - x) / 2x^2; 2k^2x^2 + x - c_{\text{Cr}} = 0$$

$$x = (-1 + \sqrt{1 + 8K_2 c_{\text{Cr}}}) / 4K_2 = (-1 + \sqrt{1 + 8 \cdot 22.9 \cdot 0.02}) / 4 \cdot 22.9 = 1.27 \cdot 10^{-2} \text{M} (****)$$

$$\text{因此} [\text{H}^+] = (3.16 \cdot 10^{-7} \cdot 1.27 \cdot 10^{-2})^{1/2} = 6.33 \cdot 10^{-5}; \text{pH} = 4.20 (*****)$$

[20]分(2,8)

評析：

(*) 亦如 3a 簡潔的平方根就可得解。

(**) 不要忘記 0.010M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 $c_{\text{Cr}} = 2 \cdot 0.010 = 0.020\text{M} (!!)$

(***) 由於 HCrO_4^- 解離常數非常小，可認定 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ 溶液之濃度可忽略，因此

$$\text{pH} \ll \text{pK} \text{ 及 } c_{\text{Cr}} \approx [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

(****) 此地的一元二次方程式需加以詳解，不像前面二種情形。

(*****) 注意所得 pH 值，事實上 $\ll \text{pK}_1 = 6.50$ 。因此，此種假定 (***) 是正確的。

(c)

$$\text{在 } 0.10\text{M CH}_3\text{COOH } [\text{H}^+] = (\text{Kac})^{1/2}/(*) = (1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 0.10)^{1/2} = 1.34 \cdot 10^{-3}\text{M}$$

$$\text{pH} = 2.87(**)$$

[10]分(2,6,10)

評析：

(*)如同3a，簡解可加以應用。

(**)這是我們所要的值，比較3b的0.10M重鉻酸根溶液的pH值(pH = 4.20)，顯示重鉻酸鉀對pH值的影響是安然可以忽略的。

4. 平衡濃度

(a)見計算	$3.0 \cdot 10^{-6}$	[3]分(1,11)
(b)見計算	$3.7 \cdot 10^{-3}$	[3]分(1,11)

計算：

有二種不同計算方法

方法1.

(a)

$$[\text{HCrO}_4^-] = 1.3 \cdot 10^{-2} (*)$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = K_1 [\text{HCrO}_4^-] / [\text{H}^+]$$

$$= 3.16 \cdot 10^{-7} \cdot 1.3 \cdot 10^{-2} / 1.34 \cdot 10^{-3}$$

$$= 3.0 \cdot 10^{-6}\text{M}$$

[10]分(2,12)

(b)

$$c_{\text{cr}} = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1/2(c_{\text{cr}} - [\text{CrO}_4^{2-}] - [\text{HCrO}_4^-])$$

$$= 1/2(2.0 \cdot 10^{-2} - 3.0 \cdot 10^{-6} - 1.3 \cdot 10^{-2}) = 3.7 \cdot 10^{-3}\text{M}$$

或者

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = K_2 [\text{HCr}_2\text{O}_4^-]^2$$

$$= 22.9 \cdot (1.3 \cdot 10^{-2})^2$$

$$= 3.9 \cdot 10^{-3}\text{M}$$

[10]分(2,12)

評析：

(*) 由計算比較 $3b[\text{HCrO}_4^-]$ ，很顯然，若 $\text{pH} \ll \text{pK}$ ， $[\text{HCrO}_4^-]$ 是和 pH 值無關。

本題的 $\text{pH}=2.87$ ，其 $\ll \text{pK}=6.50$ ，因此，所得 $[\text{HCrO}_4^-]$ 值是和 $3b$ 一樣的。

方法2

(a)

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = x; [\text{HCrO}_4^-] = x[\text{H}^+]/K_1$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = K_2[\text{HCrO}_4^-] = x^2 K_2 [\text{H}^+]^2 / K_1^2$$

$$C_{\text{Cr}} = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

$$= 2K_2[\text{H}^+]^2/K_1^2 X^2 + (1 + [\text{H}^+]/K_1)X$$

$$K_1 = 3.16 \cdot 10^{-7}; K_2 = 22.9; [\text{H}^+] = 1.34 \cdot 10^{-3}$$

$$8.24 \cdot 10^8 x^2 + 4.24 \cdot 10^3 x - 2.0 \cdot 10^{-2} = 0$$

$$x = 3.0 \cdot 10^{-6} \text{M}$$

[10]分(2,12)

(b)

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = K_2[\text{HCrO}_4^-]$$

$$= K_2[\text{H}^+]^2/K_1[\text{CrO}_4^{2-}]^2$$

$$= 4.12 \cdot 10^8 \cdot (3.0 \cdot 10^{-6})^2$$

$$= 3.7 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

[10]分(2,12)

一般評析：

(1) 以3分來評閱所有數值的答案，以下各種情形給3分。

(a) 數值有2位有效數字 (pH 值則需小數點後2位有效數字) 。

(b) 和參考答案的第2位有效數字不超過5 (pH 值，則不超過0.2) 。

以下各種情形，給小於3分

(a) 給3位有效數字 (pH 值給小數點後3位) 給2.5分。

(b) 數值只有一位有效數字或多於三位有效數字 (pH 值則小於2位或多於3位) 給2分。

(c) 數值超過(b)項可接受值，給1.5分。

(d) 沒有意義的答案，不能超過給1分，其已在各小題分別敘述。

(2) 爲了避免對同樣錯誤重複扣分，對正確的式子，但錯數值，或正確數值，代錯式子，亦要扣分，若只有平衡式正確，但其他計算錯誤，則給1分。

(3) If $K \leq 0$ 給[0]分

If $K > 1$ 給[0.5]分

(4) If $K \leq 0$ 給[0]分

If $0 < K < 1$ 給[0.5]分

(5) If $\text{pH} < 0$ 或 $\text{pH} > 14$ 給[0]分

If $0 \leq \text{pH} < 7$ 給[0.5]分

(6) 計算pH值，是利用完整的一元二次方程式，不能算錯。

(7) If $\text{pH} < 0$ 或 $\text{pH} > 14$ 給[0]分

If $7 < \text{pH} \leq 14$ 給[0.5]分

(8) 20分的給分方式分配如下：

(i) 正確表示 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_1[\text{HCrO}_4^-]}$ 給[5]分

(ii) 正確值 $c(\text{Cr}) = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ (and not $1.0 \cdot 10^{-2} \text{M}$) 給[5]分

(iii) 正確寫出完整計算 $[\text{HCrO}_4^-]$ 方程式 給[10]分

(iv) 利用簡化的二次方程式 給[5]分

(v) 化學上毫無意義的假定(如 $[\text{HCrO}_4^-] \approx c_{\text{Cr}}$ etc.) 給[0]分

(9) If $\text{pH} < 0$ 或 $\text{pH} \geq 7$ 給[0]分

If $\text{pH} \leq 2$ 給[1]分

(10) 試圖假設 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 對pH值的影響，如果基於一些正確的認定或數值不能算錯。

沒有化學意義的作用，如分別計算pH值 給[5]分

忽略 CH_3COOH 對pH值之貢獻 給[0]分

(11) 如 $c \leq 0$ 或 $c > 2.0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ 給[0]分

(12) 任何方法，只要得到正確數值就給10分。但利用質量作用之平衡

$$C_{\text{Cr}} = 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-]$$

誤寫爲 $C_{\text{Cr}} = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-]$ 給[5]分