

1

化學平衡

1-1 化學平衡及其特性

1-2 平衡常數

1-3 勒沙特列原理

1-4 溶解平衡

拔 河比賽當雙方勢均力敵時，繩索會暫時靜止不動，表示兩邊的力量相等，合力為零，我們稱此狀態為靜態平衡。日常生活中還有一種動態平衡，在周遭不停地進行，例如：定溫下，密閉容器中水和水蒸氣的蒸發與凝結；難溶解鹽類在水溶液中的溶解與沉澱；平流層中臭氧的分解與合成。本章將介紹含有化學反應的動態平衡，詳細探討化學平衡的特性、影響化學平衡的因素及其在工業上的應用。





鐘乳石、石筍、石幔等的形成都是化學平衡的結果，大自然的雕刻師究竟利用那些因素，刻蝕出美不勝收的奇景？

化學平衡及其特性

你想過嗎？

- 孤島對外唯一的橋梁上，進入和離開島上的車輛數量相等時，島上車輛的總數有何特性？
- 為何燒杯中的酚酞指示劑，能從無色和粉紅色的兩端之間來回變化？
- 泡製一杯糖水時，我們如何判斷溶質的溶解與沉澱已達平衡？

1 可逆反應與動態平衡

觀察裝有水的玻璃瓶，靜置一段時間，水便蒸發殆盡。若是在瓶口加蓋密閉（如圖 1-1），起初水開始蒸發使得水面上水蒸氣分子的數目愈來愈多（式 1-1 往右反應）。此時水分子重新進入水面（式 1-1 往左反應），凝結成液體的數目也會慢慢增多。



式 1-1

當水的蒸發速率與凝結速率相等時，巨觀的現象雖然不變，水面不再降低，但微觀的變化卻仍在進行，即稱此系統達到動態平衡（dynamic equilibrium）。此時雖然系統中水蒸氣分子的總數目維持不變，即蒸氣壓固定，但是水分子的蒸發和凝結仍不停進行中。



↑ 圖 1-1

沒加蓋的 **A** 瓶，水分子會不斷蒸發，最終蒸發殆盡；密閉的 **B** 瓶中，當水分子的蒸發和凝結速率相等時，水面不再降低，即達動態平衡

由以上的例子可知，動態平衡必須在密閉系統（closed system）中進行，如果玻璃瓶不加蓋，水分子不斷散發到大氣中，則無法達成動態平衡。水的三態變化存在著動態平衡，水的解離如式 1-2，亦有相同的現象，液體中的水分子會解離成氫離子和氫氧離子，但也有已解離的氫離子和氫氧離子會結合回水分子，其解離速率和結合速率相等時，亦為一種動態平衡。



式 1-2

將裝有無色四氧化二氮（ N_2O_4 ）固體的密封玻璃管，擺放在盛有冷劑的燒杯中，此時玻璃管中的物質會吸收環境的熱量，使無色的四氧化二氮變成氣體並漸次分解成棕色的二氧化氮（ NO_2 ），如圖 1-2 A 所示，當溫度漸漸上升，二氧化氮的分子數愈來愈多，玻璃管內的顏色因此漸漸變深（圖 1-2 B），但是達到一個程度後顏色便不再變化（圖 1-2 C），即玻璃管內含有一定濃度的 NO_2 及 N_2O_4 。

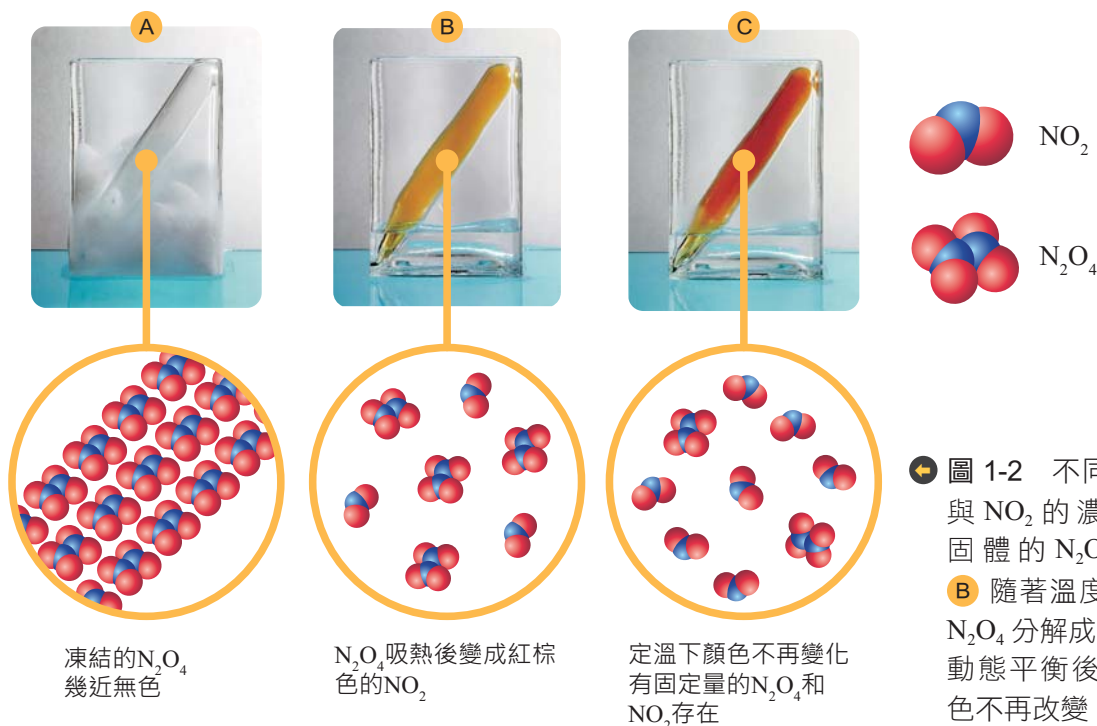


圖 1-2 不同溫度下， N_2O_4 與 NO_2 的濃度變化：A 固體的 N_2O_4 幾近無色；B 隨著溫度的上升，部分 N_2O_4 分解成 NO_2 ；C 達成動態平衡後，玻璃管內顏色不再改變

此時巨觀的現象雖然不變，但微觀的反應卻仍在進行，亦即 N_2O_4 持續變成 NO_2 ，而 NO_2 也不斷化合生成 N_2O_4 。上述的反應可表示為式 1-3，其中雙半箭頭（ $\rightleftharpoons$ ）表示此反應為可逆反應（reversible reaction）。



式 1-3

裝有 N_2O_4 的玻璃管一開始產生 NO_2 的速率很快，隨著 N_2O_4 的濃度逐漸變小，正反應速率也隨之變慢。另外， NO_2 產生 N_2O_4 的逆反應速率，隨著 NO_2 濃度的增大，由零開始增加，最後會達到如圖 1-3 所示的狀態，即正逆反應的速率相等，這個現象稱為化學平衡（chemical equilibrium）。

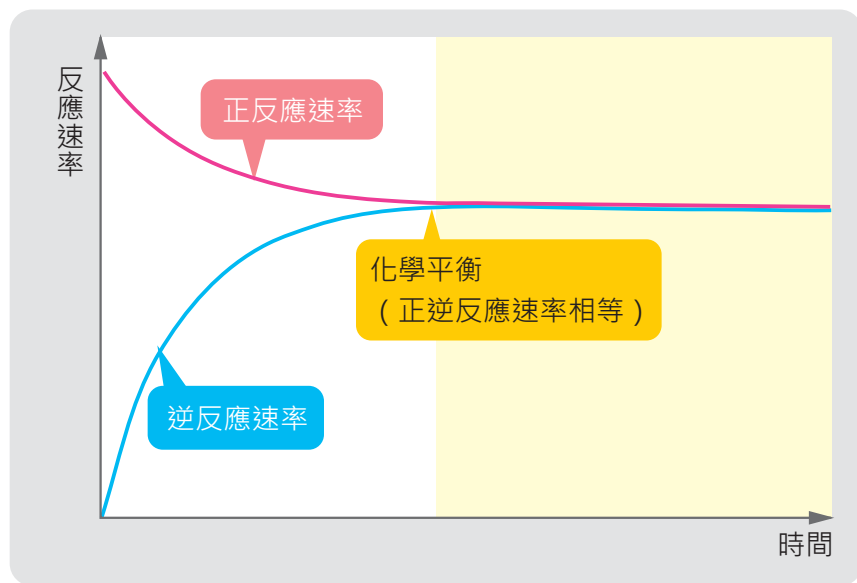


圖 1-3 N_2O_4 分解與生成速率隨時間的變化圖：隨著 N_2O_4 的消失，正反應速率減小。相反地，隨著 NO_2 的增加，逆反應速率增大，最後兩者的速率相等，達到化學平衡

可逆反應在密閉系統中終將到達平衡狀態，哈柏法製氨就是一個常見的例子，其反應式如式 1-4：



式 1-4

在高溫、高壓的條件下，若在密閉容器中添加適當的催化劑，以 1 莫耳 N_2 和 3 莫耳的 H_2 混合後，系統中便會逐漸生成 NH_3 ，但不會完全反應完畢，而是如圖 1-4 所示，一開始 N_2 和 H_2 的濃度隨時間減少， NH_3 則愈來愈多。由反應式的係數可知，每減少 1 個 N_2 會同時減少 3 個 H_2 ，生成 2 個 NH_3 ，因此由圖形可看出， H_2 曲線下降的速度是 N_2 的 3 倍。此時部分的 NH_3 也會分解回 N_2 和 H_2 ，當達到平衡時，三者的濃度便維持不變。

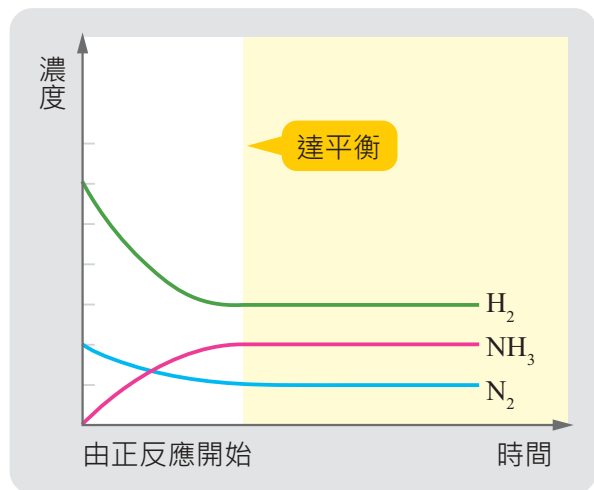


圖 1-4 哈柏法製氨的濃度變化：1 莫耳 N_2 和 3 莫耳 H_2 混合後開始反應，其各成分濃度隨時間的變化圖，當達平衡時各物種的濃度已維持不變



探究思考

可逆反應由左與由右開始，可能達到相同的平衡狀態嗎？

若反應式 1-4，從逆反應開始，即相同條件下從 2 莫耳的 NH_3 開始進行。試依照圖 1-4 的方式，畫一張反應開始進行到平衡後，各物種的濃度變化圖，須完成從未平衡到達成平衡的歷程，試問其圖形和圖 1-4 有何相同和相異之處？

溶液中離子的反應也有動態平衡的情形，例如：溴水呈現紅棕色（圖 1-5 A），若加入少許鹼（氫氧根離子），部分 Br_2 分解成無色的溴離子及次溴酸根離子（ BrO^- ），溶液的顏色變淡如圖 1-5 B 所示。若加酸（氫離子），圖 B 的顏色又會變回圖 A 的紅棕色。

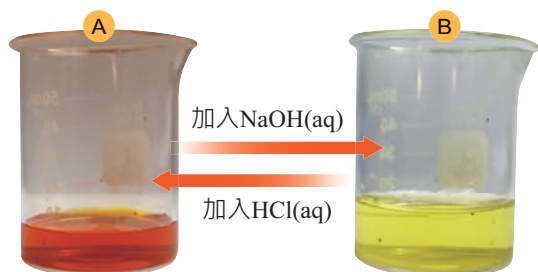
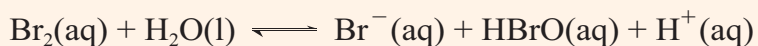


圖 1-5 溴水的動態平衡。紅棕色的溴水加鹼顏色變淺（如圖 B），加酸顏色變深（如圖 A），反應朝相反的方向進行。

上述的現象可由式 1-5 加以說明：



式 1-5

當加鹼時反應往正反應方向進行， Br_2 分子雖變少，顏色變淡，但仍存於溶液中，維持動態平衡。相同地，加酸時溶液的 Br_2 分子變多，顏色變濃，反應朝逆反應方向進行，達到另一新的平衡。因此，只要控制氫離子的濃度，便可以調整溶液的顏色，達到不同的平衡狀態。

經由以上描述可知，一個化學反應若達到平衡，必須符合下列條件：

- ① 反應必須在密閉系統下進行，即反應物和生成物均不能再從系統中移開或加入。
- ② 反應本身應為可逆反應，且達平衡時各種生成物及反應物須同時存在，缺一不可。
- ③ 當正逆反應的速率相等時便達到動態平衡，此時系統中的溫度、壓力及各成分的濃度已不再隨時間而改變。



例題 1-1

同溫下，在三個同為 1 公升的容器中分別裝入下列氣體：(A) 0.40 mol 的 N_2O_4 ；(B) 0.40 mol 的 NO_2 ；(C) 0.10 mol N_2O_4 及 0.60 mol NO_2 ；(D) 0.20 mol N_2O_4 及 0.20 mol NO_2 ；(E) 0.20 mol N_2O_4 及 0.40 mol NO_2 ，當反應開始進行後，上列系統均達平衡，試回答下列問題。

- (1) 寫出代表這些系統的可逆反應式。
- (2) 上列哪些系統達平衡時，可達到相同的平衡狀態？
- (3) 試說明上列系統中，為何有些平衡狀態會相同的原因？

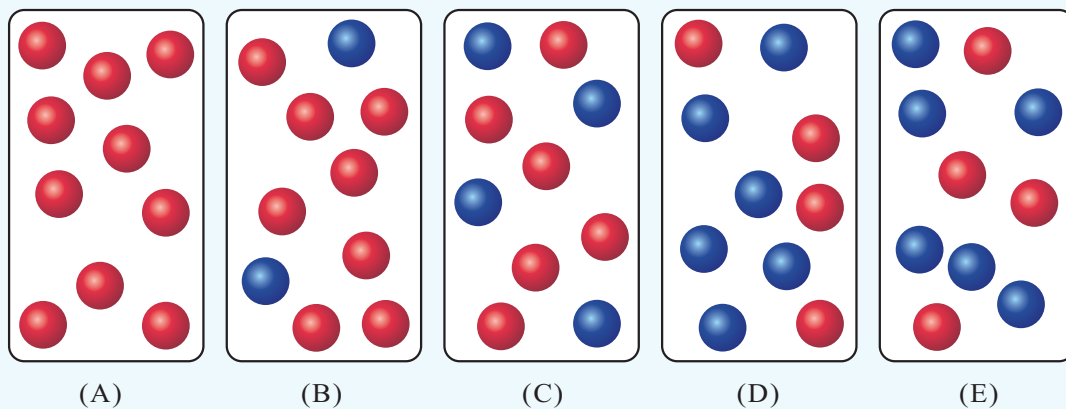
解 (1) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$

(2) (A)(C)(E) 達平衡時，可達到相同的平衡狀態。

(3) 依照上列反應式，將系統中的所有生成物均轉變為反應物，若其 N_2O_4 的濃度均為 0.40 M，則代表達平衡後，可達到相同的平衡狀態。

練習 1

下列圖形為反應式 $\text{X}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Y}(\text{g})$ 在密閉容器內，隨時間的變化情形，紅球、藍球分別代表 X、Y 分子，反應由 (A) 開始進行，經過 (B)、(C)、(D) 最後到 (E)，試回答下列問題。



- (1) 此反應在何處已達平衡？
- (2) 如何判斷系統已達平衡？
- (3) 請再畫出一幅圖形代表系統平衡後一段時間後的情形。

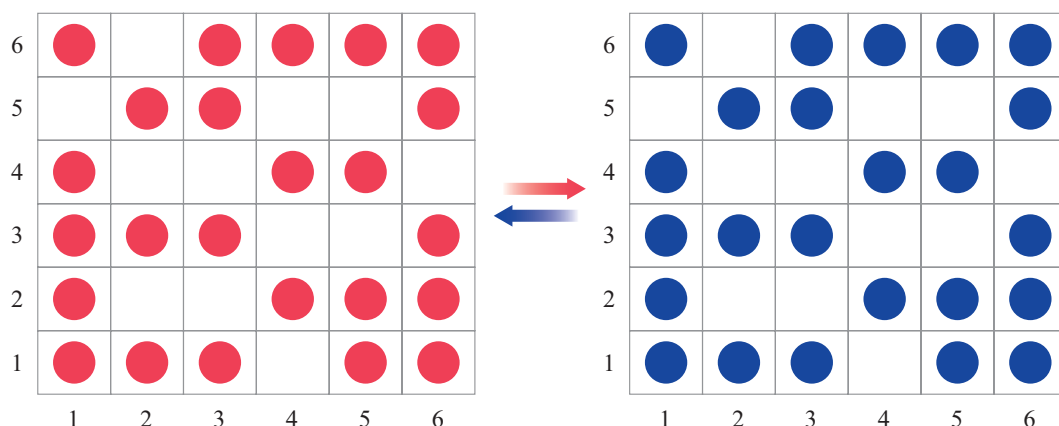


探究思考

平衡系統如何達成？

將同學分成甲乙二隊進行下列遊戲，甲隊從下圖左邊的棋盤圖形開始，乙隊從右邊開始，兩隊均依照下列規則分別進行遊戲。

- (1) 每隊各有 2 個骰子，同時擲出時，任意 1 個骰子的數字代表 X 軸，另 1 個則代表 Y 軸。
 - (2) 擲第一輪選中棋盤中的一個物件，擲第二輪選中第二個物件，例如：甲組第一輪擲出 3、6，相對的即為第 3 行、第 6 列的紅球，第二輪擲出 5、4，則第 5 行、第 4 列亦為一紅球。
 - (3) 選中的二個物件，若為二個紅球，則取出更換為二個藍球，擺回任意有空位的格子。若為二個藍球，則取出更換為二個紅球，擺回任意有空位的格子。
 - (4) 選中的二個物件若為其他組合，例如：1 藍 1 紅、1 藍 1 空白、2 空白……等，則維持不變。
- 重覆步驟 (1) ~ (4)，直至遊戲喊停或有一組的球完全變成另一組的顏色則終止遊戲。

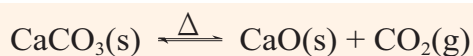


依據上列遊戲試思考下列問題：

- (1) 除了遊戲喊停，有沒有可能自然終止，即上圖左邊的紅球全部變成藍色，或右邊的藍球全部變成紅色。
- (2) 試畫出任一組經過一天遊戲後，最可能出現的圖樣。
- (3) 若將紅球、藍球比喻成 A、B 氣體分子，試寫出其可逆反應式。
- (4) 若在遊戲規則的第 (3) 點增加限制，若選中為二個紅球時，再擲出一個骰子，點數大於 3，才會變回藍球。而選中二個藍球時，則無此限制，直接更換為紅球。試畫此情況達成平衡時，最可能出現的圖樣。

2 勻相與異相平衡

平衡系統中，反應物和生成物若為同一相態，此系統稱為**勻相平衡**（homogeneous equilibrium），若不同相則稱為**異相平衡**（heterogeneous equilibrium）。前面所述四氧化二氮的分解及溴水的平衡反應，均為勻相平衡的例子，而異相平衡的系統亦隨處可見，如水泥中的重要成分氧化鈣，可由碳酸鈣加熱分解得到，系統達平衡時即為異相平衡，其反應式如式 1-6：



式 1-6

上列平衡式中，碳酸鈣及氧化鈣為固體，而二氧化碳為氣體。按照前節所述，定溫下系統達到平衡時，各成分必須同時存在且濃度已經固定不變，但是 CaCO_3 和 CaO 本身為固體，若一定要算其濃度，則所求得的濃度仍為定值，與固體的密度成正比。因此，系統是否達到平衡，除了三種成分必須同時存在外，僅須檢測二氧化碳的濃度或壓力是否維持定值即可。

現若進行碳酸鈣的分解實驗（如圖 1-6），A、B 兩容器中分別裝入不等量的碳酸鈣及氧化鈣，經過一段時間後，由閉口式壓力計所測出兩密閉系統中二氧化碳的壓力（ P_{CO_2} ）已經維持不變且彼此相等，顯示兩個系統均已達到平衡狀態。但仔細觀察，兩者所含的 CaCO_3 或 CaO 的質量並不相同，卻能達到相同的平衡狀態。

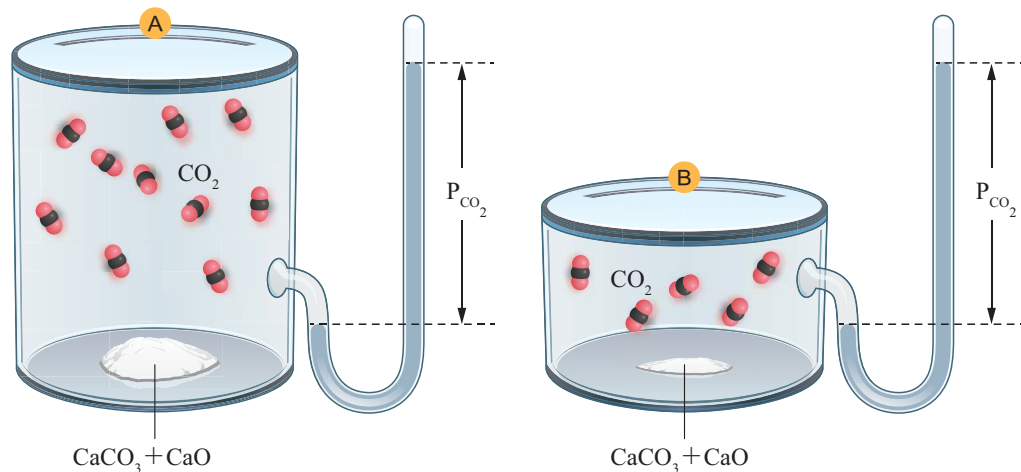
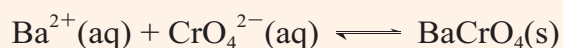


圖 1-6 碳酸鈣分解實驗示意圖：同溫下，A、B 兩容器在平衡狀態時，不管 CaCO_3 及 CaO 的質量各為多少，或容器大小有何不同，二氧化碳所呈現的壓力均相等

假如再進行另一次實驗，定溫時在密閉的容器中裝入少量的 CaCO_3 ，經過一段時間後，發現 P_{CO_2} 已成定值，而且此時容器中僅存有 CaO 的固體，按照平衡的特性，此系統並不算達到平衡。實際上在實驗時，肉眼也分不清楚存在的固體是 CaCO_3 或是 CaO 。因此除了定性的觀察外，是否有其他方法來判斷反應已經達到平衡狀態？

溶液中離子間的沉澱反應也是常見異相平衡的例子，如圖 1-7，室溫時將鉻酸鉀溶液加入無色的硝酸鉍溶液中，會快速產生黃色的鉻酸鉍沉澱，其反應式如式 1-7：

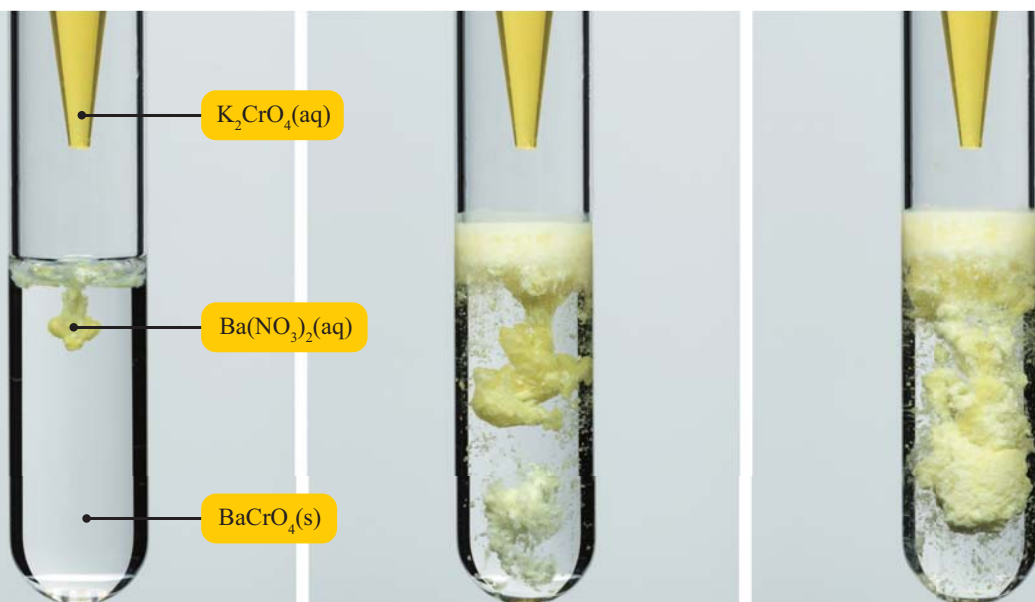


式 1-7

反應進行一段時間後，沉澱的量不再增加，溶液中的 $[\text{Ba}^{2+}]$ 和 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ 也成為定值，即反應已達到平衡狀態。此時鉍離子的濃度是否大於、等於或小於鉻酸根離子的濃度，端視反應時兩者的初濃度而定。

但是，有沒有可能兩種溶液混合後卻沒有沉澱產生？能不能用定量的關係式預測會不會產生沉澱？能沉澱多少？這些問題將留在後面的章節加以討論。

➡ 圖 1-7
異相平衡的實例：將鉻酸鉀溶液加入無色的硝酸鉍溶液中，會產生黃色的鉻酸鉍沉澱





例題 1-2

銀離子可用來檢驗水溶液中的氯離子，兩者會產生白色的沉澱如右圖。20 °C 時，若將各 100.0 mL，濃度為 $4.00 \times 10^{-5} \text{ M}$ 的 Ag^+ 與 Cl^- 溶液混合，結果產生 $1.80 \times 10^{-6} \text{ mol}$ 的 AgCl 的白色沉澱，試問反應後水溶液中存在的 $[\text{Ag}^+]$ 和 $[\text{Cl}^-]$ 各為多少？氯化銀的溶解度為多少 M？

解 混合後前後兩離子的莫耳數不變。

$$\text{兩離子的莫耳數} = 4.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 0.1000 \text{ L} = 4.00 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	+	$\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\rightleftharpoons$	$\text{AgCl}(\text{s})$
反應前	4.00×10^{-6}		4.00×10^{-6}		0
反應後	2.20×10^{-6}		2.20×10^{-6}		1.80×10^{-6}

$$[\text{Ag}^+] = \frac{2.20 \times 10^{-6}}{0.2000} = 1.10 \times 10^{-5} \text{ (M)}$$

平衡時水溶液中含有 Ag^+ 、 Cl^- 各 $1.10 \times 10^{-5} \text{ M}$ ，代表若將大量氯化銀加入 1 公升水溶液中，僅有 $1.10 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 能溶解，故其溶解度為 $1.10 \times 10^{-5} \text{ M}$



練習 2

例題 1-2 中，若加入的 Ag^+ 與 Cl^- 溶液各為 $1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$ ，試預測會不會有沉澱產生？能不能達成平衡狀態？



探究思考

平衡系統中如何證明仍有反應物存在？

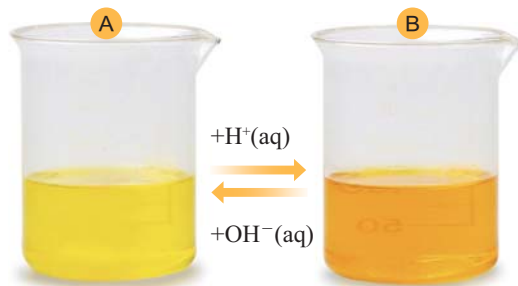
含黃色鉻酸根溶液加酸，會產生橙色的重鉻酸根溶液如下式所列：



黃色

橙色

上述反應由圖 A 的燒杯向右進行，達平衡後溶液呈橙色如圖 B，試問有什麼方法可以證明圖 B 燒杯的橙色溶液中仍有黃色的鉻酸根存在？



平衡常數

你想過嗎？

- 湖中破洞的小船不斷進水，船上眾人不停向外舀水，有哪些指標能判斷船將不再下沉？
- 媒體報導濃度的表示法有許多不同的種類，說明平衡狀態的指標是否也有許多形式？

1 平衡常數的定義

化學反應達到平衡時，粒子間的反應雖然持續進行，但是由於正逆反應的速率相等，反應物或生成物的濃度已維持定值。表 1-1 列出四氧化二氮分解反應中各物種的初濃度及平衡時的濃度，由表中發現定溫下各次實驗的起始濃度不同，平衡時的濃度也各不相同，彼此間似乎沒有特殊的關係存在，但若依反應式（ $\text{N}_2\text{O}_4 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ ）的係數，將平衡時生成物濃度的二次方除以反應物濃度的一次方（即 $\left(\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}\right)$ ），如表 1-1 的最後一行所列，則發現不論初濃度如何，或反應由哪一方開始進行，其數值幾乎為一定值。

將此定值的關係式表示如式 1-8：

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

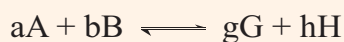
式 1-8

↓ 表 1-1 於 100 °C 進行 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的分解反應時，各物種的實驗數據

實驗別	初濃度 (M)		平衡時的濃度 (M)		$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$
	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{NO}_2]$	
1	0.0000	0.0200	0.00140	0.0172	0.211
2	0.0000	0.0300	0.00280	0.0243	0.211
3	0.0000	0.0400	0.00452	0.0310	0.213
4	0.0200	0.0000	0.00452	0.0310	0.213

上列式 1-8 稱為平衡常數表示式，其中 K 稱為**平衡常數** (equilibrium constant)，若式中各物種的濃度以平衡時的體積莫耳濃度表示，則其平衡常數稱為 K_c 。

科學家發現 K_c 的數值等於化學反應式中各生成物濃度的係數次方相乘後，再除以各反應物濃度的係數次方相乘。定溫時無論反應的初濃度如何改變，只要達到平衡，其平衡常數不變。一般勻相反應達到平衡時，其可逆反應式及其平衡常數 K_c 可分別表示如式 1-9。



$$K_c = \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b}$$

式 1-9

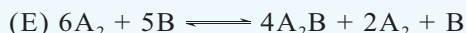
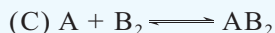
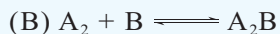
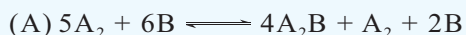


例題 1-3

某一反應由圖 A 開始，經一段時間達成平衡如圖 B。

。假設紅球代表 A、藍球代表 B，試回答下列問題：

(1) 右圖代表的反應式，可表示為下列何者？



(2) 上列反應式達平衡後，下列敘述哪些正確？

(A) 反應已完全終止

(B) A_2 、B 和 A_2B 的濃度已固定不變

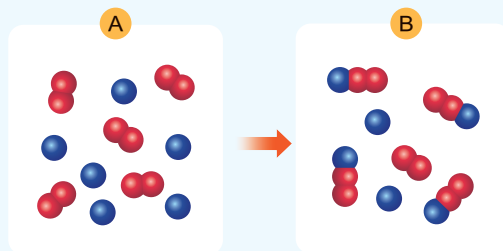
(C) 正反應速率等於逆反應速率

(D) 加藍色球可使逆反應速率加快

(E) 加藍色球將使平衡暫時瓦解

(3) 請寫出其反應的平衡常數表示式。

(4) 若上圖容器為 1 公升，一個粒子代表 1 mol，試說明其平衡常數是大於 1 或小於 1？

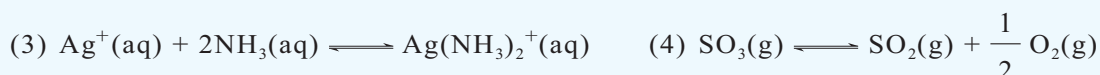
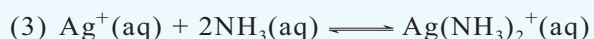
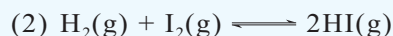
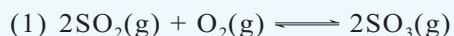


解 (1) (B)；(2) (B)(C)(E)；(3) $K_c = \frac{[A_2B]}{[A_2][B]}$ ；

(4) $K_c = \frac{\frac{4}{1}}{\frac{1}{1} \times \frac{2}{1}} = 2$ ，依左式計算其平衡常數大於 1

練習 3

試寫出下列反應式的平衡常數表示式，並仔細觀察 (1) 和 (4) 的平衡常數有何關係？



探究思考

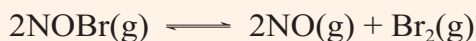
如何推導出平衡常數表示式？

理論上，如果知道一個反應式的反應機構，即可依平衡時其正、逆反應速率定律式，推導出平衡定律式。下列反應其正、逆反應均為基本反應，即均為一步驟完成。若正、逆反應的反應速率常數分別為 k_f 、 k_r ，試回答下列問題。



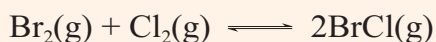
- (1) 寫出正、逆反應的速率定律式。
- (2) 平衡時正逆反應的速率相等，試依此條件推出平衡常數表示式。
- (3) 寫出平衡常數 (K) 和 k_f 、 k_r 的關係。

經由平衡常數的定義，當反應式有變化時，原平衡常數依據變化的情形，經簡單運算即可得到變化後反應式的平衡常數，從式 1-8 可以推論，正反應、逆反應的平衡常數互為倒數。另外，若一個反應可以由數個反應式相加而得，則此平衡常數可由數個相對應反應式的平衡常數相乘而得。如式 1-10 和式 1-11 的平衡常數分別為 K_{c1} 及 K_{c2} 。



$$K_{c1} = \frac{[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]}{[\text{NOBr}]^2} = 0.014$$

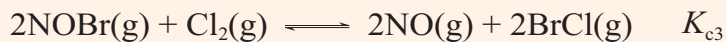
式 1-10



$$K_{c2} = \frac{[\text{BrCl}]^2}{[\text{Br}_2][\text{Cl}_2]} = 7.2$$

式 1-11

兩個反應式相加可得式 1-12。



式 1-12

其平衡常數 K_{c3} 等於 $K_{c1} \times K_{c2}$ ，計算如下：

$$K_{c3} = \frac{[\text{NO}]^2[\text{BrCl}]^2}{[\text{NOBr}]^2[\text{Cl}_2]} = \frac{[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]}{[\text{NOBr}]^2} \times \frac{[\text{BrCl}]^2}{[\text{Br}_2][\text{Cl}_2]}$$

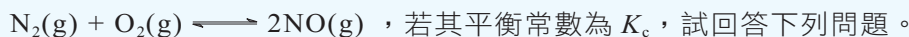
$$K_{c3} = K_{c1} \times K_{c2} = 0.014 \times 7.2 = 0.10$$

依照上述計算，若一反應式可由二個反應式相減而得，則此反應式之平衡常數，可由相對應二反應式的平衡常數相除而得。若將反應式的係數乘以 2，相當於是二個相同的反應式相加，則其平衡常數為原平衡常數的平方。若將反應式的係數除以 2，則其平衡常數可由原反應式之平衡常數開根號得之。



例題 1-4

熾熱的引擎中吸入空氣，其中的氮氣和氧氣會發生下列反應：



(1) 試寫出其正、逆反應的平衡常數表示式，並以正反應的平衡常數 K_c 表示逆反應的平衡常數 K'_c 。

(2) 若上式的 $K_c = 6.4 \times 10^{-9}$ ，試求同溫時反應式 $\text{NO(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{N}_2\text{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)}$ 的平衡常數值為多少？

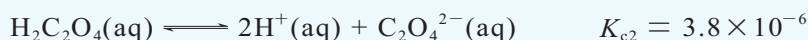
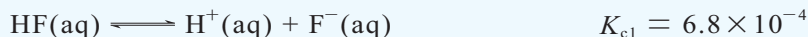
解 (1) $K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$ 、 $K'_c = \frac{[\text{N}_2][\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} = \frac{1}{K_c}$

(2) 此反應為原反應的逆反應再除 2，所以其平衡常數 (K_1) 等於 K_c 的倒數再開根號。

$$K_1 = \sqrt{\frac{1}{K_c}} = \sqrt{\frac{1}{6.4 \times 10^{-9}}} = \frac{1}{8.0 \times 10^{-5}} = 1.3 \times 10^4$$

練習 4

已知下列二式的平衡常數如下所列：



試求在同條件下， $2\text{HF(aq)} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}\text{(aq)} \rightleftharpoons 2\text{F}^-\text{(aq)} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{(aq)}$ 的平衡常數為多少？

2 平衡常數的種類

不同的平衡系統，常用不同的符號來標示其平衡常數，例如：酸（acid）與鹼（base）在水溶液中的平衡常數分別用 K_a 與 K_b 表示，難溶解的鹽類則以 K_{sp} 來定義。儘管平衡常數有不同的標示，在定溫時其不隨反應物濃度改變的特質依然存在。另外，在平衡常數表示式中若使用不同的單位，所求得平衡常數的數值自然也不一樣。有關不同種類間平衡常數的互換將在本節探討， K_{sp} 的定義則在第四節說明， K_a 及 K_b 的詳細內容將在下一章中敘述。

K_p 與 K_c 的關係

定溫時， PCl_5 氣體於密閉系統中分解成 PCl_3 和 Cl_2 的反應如式 1-13 所示：



式 1-13

$$\text{其平衡常數可表示如為 } K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]}。$$

當反應達到平衡時，因為各氣體物種的體積莫耳濃度已經成為固定值，所以各物質的分壓也不會再變化，此時平衡常數能不能用分壓表示？其與使用體積莫耳濃度定義的 K_c 存有何種關係？

若式 1-13 的各物種濃度用分壓表示，則平衡常數表示式可以寫成 $K_p = \frac{P_{PCl_3} \times P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}}$ 。其中 P_{PCl_3} 、 P_{Cl_2} 及 P_{PCl_5} 分別為 PCl_3 、 Cl_2 及 PCl_5 在平衡時的分壓， K_p 則代表平衡常數表示式中各氣體成分使用分壓來定義的平衡常數。依據理想氣體方程式，氣體的分壓和濃度有式 1-14 的關係：

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{n}{V} RT = C_M RT$$

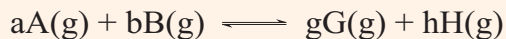
式 1-14

其中 $\frac{n}{V}$ 等於每升容器中所含氣體的莫耳數，分壓 (P) 等於體積莫耳濃度 (C_M) 乘以 RT ，因此 K_p 和 K_c 的關係便可表示為：

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \times P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{[\text{PCl}_3]RT \times [\text{Cl}_2]RT}{[\text{PCl}_5]RT} \times \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} (RT)^{-1}$$

$$K_p = K_c (RT)^{-1}$$

若以式下式代表一般反應的通式：



$$\text{則 } K_p = K_c (RT)^{\Delta n}, \Delta n = (g + h) - (a + b)$$

式 1-15

Δn 代表氣相反應式中生成物的係數和減去反應物的係數和；在氣相反應達平衡時，若生成物的係數和等於反應物的係數和，即 $\Delta n = 0$ ，則 $K_p = K_c$ 。



例題 1-5

哈柏法能由空氣中的氮氣製氨，生產氮肥，其反應式為： $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ ，若在 300°C 時，其 $K_c = 9.60$ ，試問其 K_p 為多少？ ($R = 0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

解 $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$

$$\text{其中 } \Delta n = (\text{氣體生成物的係數和}) - (\text{氣體反應物的係數和})$$

$$= (2) - (1 + 3) = -2$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = (9.60) \times 0.0821 \times 573)^{-2}$$

$$K_p = 4.34 \times 10^{-3}$$

練習 5

容器中裝有 $\text{SO}_2(g)$ 和 $\text{O}_2(g)$ ，在 1000 K 時反應，達成平衡時含有 0.669 atm 的 $\text{SO}_2(g)$ 、 0.395 atm 的 $\text{O}_2(g)$ 和 0.851 atm 的 $\text{SO}_3(g)$ ，試回答下列問題？

- (1) 寫出其平衡反應式？ (2) 其 K_p 、 K_c 各為多少？

Look at !

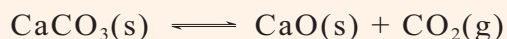
氣體常數 (R) 的單位

平衡常數雖沒有單位，但求其數值時，算式中各物種的分壓若使用不同的單位如 atm 或 Pa ，則所得的數值各不相同。平衡常數彼此換算時，如 $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ ， R 應該使用哪種單位的數值，端視當初使用分壓和濃度的單位而定，平衡常數表示式中通常使用 atm 和 M 。因此 R 的單位應使用 $0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

平衡常數表示式的簡化

前一節曾經談到勻相平衡及異相平衡，有關前者的平衡常數表示式已詳細探討，而異相平衡的系統則未曾提及。

現以前面所提碳酸鈣的熱分解為例，其平衡常數表示式可寫為式 1-16：



$$K'_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

式 1-16

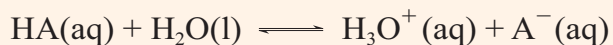
然而 CaO 及 CaCO₃ 的濃度均為定值，因此上式可簡化為：

$$K'_c = \frac{[\text{CaO}]}{[\text{CaCO}_3]} \times [\text{CO}_2] = \text{常數} \times [\text{CO}_2]$$

$$K_c = \frac{K'_c}{\text{常數}} = [\text{CO}_2]$$

若以 K_p 表示，則可寫成 $K_p = P_{\text{CO}_2}$ 。平衡常數的數值在定溫下只和 CO₂ 的分壓有關，和 CaCO₃ 及 CaO 數量的多少無關。

在異相平衡系統中，由於純物質的固體或液體的濃度為定值，因此書寫平衡常數表示式時，均可簡化而不列入式中，僅列出氣體或溶質的濃度。另外，水溶液中的反應，水的濃度變化極少，可視為定值。單質子酸（簡寫為 HA）的解離反應達到平衡時，反應式可表示為式 1-17：



式 1-17

此時溶液中各物種的濃度不再改變，且各物種濃度之間的關係須滿足平衡常數表示式 1-18：

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

式 1-18

由於反應進行時消耗部分水分子，故溶液中水的濃度也將隨之變化。對稀薄的弱酸溶液而言，水的耗損量極低，故溶液中水的濃度與純水的濃度（約 55.56 M）極為接近，可視為定值，因此上述平衡常數表示式便可簡化為式 1-19：

$$K_a = K_c[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

式 1-19

通常上式有關酸的平衡常數大多以 K_a 表示，又稱為酸的解離常數，將於下一章中討論。

Look at!

1. 何時需將 $[\text{H}_2\text{O}]$ 納入平衡常數表示式中？

酯化為非水溶液之反應，反應式如下所列，在反應進行中， $[\text{H}_2\text{O}]$ 並非定值，無法簡化，必須納入平衡常數表示式中。



$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

2. 室溫下純水的濃度

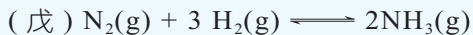
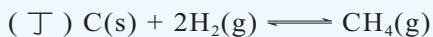
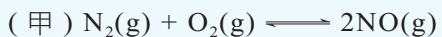
純物質通常以密度表示其特性而非濃度，若純水要計算其體積莫耳濃度，則溶質、溶劑均為水，因此 1.000 公升的水在常溫下為 1000 克，因此其濃度可計算如下：

$$[\text{H}_2\text{O}] = (1000 \text{ g} / 18.0 \text{ g}) \times (1 / 1.000 \text{ L}) = 55.56 \text{ M}$$



例題 1-6

試依據下列五個反應式，回答下列問題：



(1) 定溫下，上列式子中何者的 K_p / K_c 的值最大？

(2) 下列相對應的平衡常數表示式，哪些正確？

(A) $K_p = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$

(B) $K_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$

(C) $K_c = \frac{[\text{CO}]^4}{[\text{Ni}(\text{CO})_4]}$

(D) $K_p = \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2}$

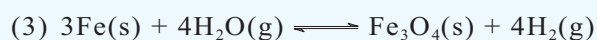
(E) $K_c = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2}$

解 (1) $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$, $K_p/K_c = (RT)^{\Delta n}$, Δn 愈大者比值愈大，故 (丙) 的 $\Delta n = 4 - 1$ ，最大

(2) (C)(D) 為正確的表示法

練習 6

試寫出下列反應的平衡常數表示式，(1)、(2) 式以 K_c ，(3) 式以 K_p 表示：

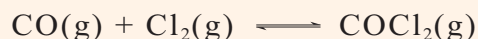


3 平衡常數的應用

經過上述對平衡系統的學習，平衡常數誠為化學平衡的一項特徵，不同反應的平衡常數有大有小，差異甚大，其值雖可由實驗或計算求得，唯此數值有何用途呢？事實上，它們在判斷反應物能轉變為產物的程度、預測反應進行的方向及計算平衡時各物種的濃度等，有著無可取代的用處，這些應用將在本節加以討論。

判斷反應進行的程度

平衡常數的大小可以告訴我們平衡系統中各成分的組成。一氧化碳和氯氣在 100°C 時可以合成光氣 (COCl_2 ，phosgene)，此物曾用來製備聚合物及殺蟲劑，其反應式及平衡常數如式 1-20：

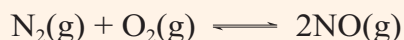


$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = 4.56 \times 10^9$$

式 1-20

上式由於平衡常數很大，因此平衡時 COCl_2 的濃度必定遠大於 CO 或 Cl_2 的濃度，換句話說，此平衡系統趨向右邊，即有利於產物的生成。相反地，如果平衡常數很小，即代表平衡時，系統中大部分是反應物，平衡趨向左邊。

又如在 25 °C，大氣中 N_2 和 O_2 反應生成 NO 的反應，其反應式及平衡常數如式 1-21：

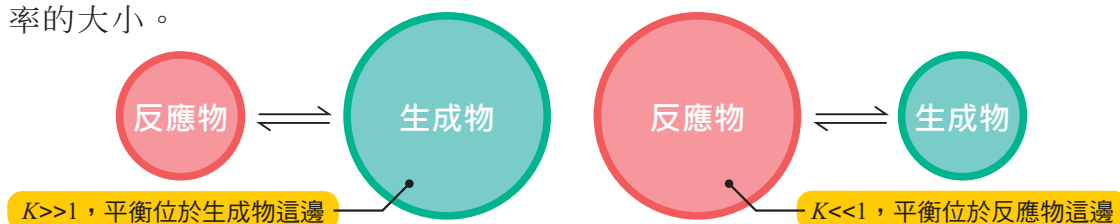


$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = 4.56 \times 10^{-31}$$

式 1-21

在 25 °C 時，上式的平衡常數非常小，代表在常溫下，極不利於 NO 的生成，因此大氣中雖然含有大量的 N_2 和 O_2 ，也不致於產生有害的氣體。

依據上述，平衡常數的大小便可以判斷平衡時反應進行的程度，如圖 1-8 所示。 $K \gg 1$ 時，平衡趨向右邊，有利於生成物； $K \ll 1$ 時，平衡趨向左邊，有利於反應物，唯 K 值的大小，並不表示該反應速率的大小。



↑ 圖 1-8 利用平衡常數的大小，判斷反應處於何種情況的示意圖

雖然利用平衡常數的大小能判斷達到平衡時反應進行的程度，但達到平衡所需時間的長短則無法預測。例如：由氫氣和氮氣合成氨的反應，25 °C 時其 K 值為 4.1×10^8 ，雖達到平衡後氨的濃度遠大於氫氣和氮氣，但該反應在室溫下反應速率極慢，要達到平衡狀態十分困難。



探究思考

K 值不大不小時，平衡會位於何處？

利用平衡常數的大小，可以判斷達到平衡時反應進行的程度，如圖 1-8 所示。若有一反應式其平衡數既非 $K \gg 1$ 亦非 $K \ll 1$ ，而是 $K \approx 1$ ，試依據圖 1-8 的示意圖，畫出一幅該反應達平衡時，反應物與生成物的分布情形。

預測反應進行的方向

平衡常數可以用來判斷系統是否已經達到平衡狀態？如果尚未平衡，則能預測反應進行的方向，例如：於 472 °C 時進行哈柏法製氨的反應（式 1-22， $K_c = 0.105$ ），若於反應進行 t 秒後分析系統中各物種的濃度，結果分別為： $[N_2]_t = 2.00 \text{ M}$ 、 $[H_2]_t = 2.00 \text{ M}$ 及 $[NH_3]_t = 1.00 \text{ M}$ ，將這些數值代入平衡常數表示式，可得到一數值 Q_c ，稱為**反應商**（reaction quotient）。

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

$$Q_c = \frac{[NH_3]_t^2}{[N_2]_t[H_2]_t^3} = \frac{[1.00]_t^2}{[2.00]_t[2.00]_t^3} = 0.0625$$

式 1-22

其中 Q_c 和 K_c 不盡相同。對於 K_c 而言，代入平衡常數表示式的數值，必須為系統達到平衡時的濃度，而 Q_c 則為反應進行至任一時間點的濃度。由於反應會朝平衡的方向進行，因此 K_c 和 Q_c 之間的關係，如圖 1-9 所示。

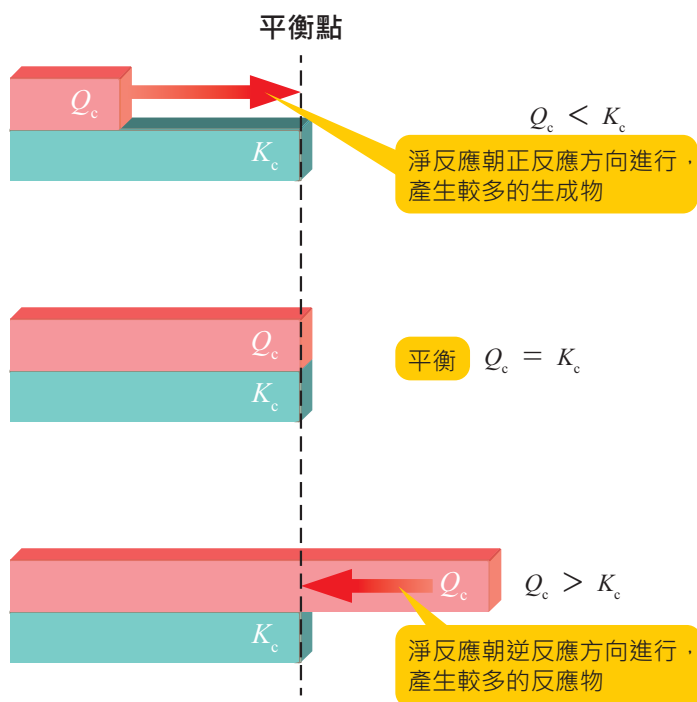


圖 1-9 由 Q_c 及 K_c 判斷反應進行方向的示意圖

由圖 1-9 能傳達下列訊息：

- 1 若 $Q_c < K_c$ ，則系統的淨反應會由左向右（往正反應方向）進行，使生成物增加，反應物減少；使 Q_c 逐漸增大，直到 $Q_c = K_c$ 。
- 2 若 $Q_c > K_c$ ，則系統的淨反應會由右向左（往逆反應方向）進行，使 Q_c 慢慢減小，直到 $Q_c = K_c$ 。
- 3 若 $Q_c = K_c$ ，則系統已經達到平衡，巨觀上無改變，但微觀上粒子之間仍持續進行反應，達成動態平衡。

上述氨合成反應的反應商為 0.0625，小於 K_c (0.105)，因此反應尚未達到平衡狀態，系統的淨反應會向右進行，直至達到平衡為止。

計算平衡時的濃度

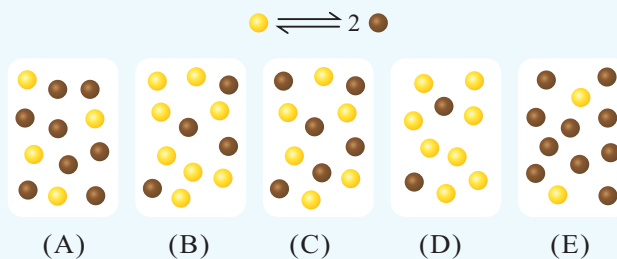
利用平衡常數及反應物的初濃度，即能計算出達到平衡時，反應物及生成物的濃度，亦即能據此預估產物的量。另外，平衡時系統中若有一反應物或生成物的濃度未知，也可藉由平衡常數及其他已知的物種濃度，求出未知物種濃度的大小。



例題 1-7

四氧化二氮分解為二氧化氮的反應如下：

$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ ，在 2°C 時平衡常數 (K_c) 為 2.0。若右圖中容器均為 1.0 升，1 個棕色球和 1 個黃色球分別代表 1 mol 的 NO_2 和 N_2O_4 ，試回答下列問題。



- (1) 上列圖形中，何者已達平衡狀態？
- (2) 上列圖形中哪些淨反應會朝逆反應方向進行？
- (3) 試寫出上述反應 K_c/K_p 為何？（試以 RT 表示之。）
- (4) 圖 (A) 達平衡時，各物種的濃度分別為多少？

解 (1) (B)

(2) (A)(C)(E)

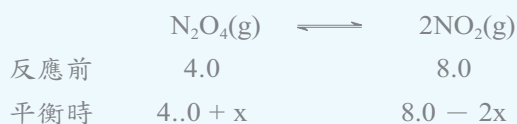
(3) $K_c/K_p = (RT)^{-1}$

(4) 反應前 (A) 圖中各物種的濃度如下

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{4.0}{1.0} = 4.0 \text{ (M)}, [\text{NO}_2] = \frac{8.0}{1.0} = 8.0 \text{ (M)}$$

$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(8.0)^2}{(4.0)} = 16$$

Q_c (16) 大於 K_c (2.0)，系統尚未達平衡，淨反應會往左進行，使 Q_c 變小，因此應有更多的 N_2O_4 生成。假設新生成 N_2O_4 的濃度為 x ，則



$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(8.0 - 2x)^2}{(4.0 + x)} = 2 \quad \rightarrow \quad 2x^2 - 17x + 28 = 0$$

$$x = \frac{17 \pm \sqrt{(-17)^2 - 4 \times 2 \times 28}}{2 \times 2} = 2.2 \text{ 或 } 6.27 \text{ (不合)} \rightarrow [\text{N}_2\text{O}_4] = 6.2 \text{ M}、[\text{NO}_2] = 3.6 \text{ M}$$

練習 7

如右反應： $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ ，於 373 K 時的 K_c 為 0.10，依據下列五個情況試回答下列問題。

(A) $[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = 1.0 \text{ M}$ ， $[\text{SO}_2] = 2.0 \text{ M}$ ， $[\text{Cl}_2] = 2.0 \text{ M}$ (B) $[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = 0.20 \text{ M}$ ， $[\text{SO}_2] = 1.0 \text{ M}$ ， $[\text{Cl}_2] = 1.0 \text{ M}$ (C) $[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = 10 \text{ M}$ ， $[\text{SO}_2] = [\text{Cl}_2] = 1.0 \text{ M}$ (D) $[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = 1.0 \text{ M}$ ， $[\text{SO}_2] = 0.10 \text{ M}$ ， $[\text{Cl}_2] = 0.50 \text{ M}$ (E) $[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = 0.0 \text{ M}$ ， $[\text{SO}_2] = 1.0 \text{ M}$ ， $[\text{Cl}_2] = 1.0 \text{ M}$

(1) 上列反應中，何者已達平衡？

(2) 上列反應中，哪些的 Q_c 大於 K_c ？(3) 上述反應式的 K_p/K_c 為何？

(4) (E) 的情況達平衡時，各物種的濃度為多少？



例題 1-8

在近 800 °C，水蒸氣通過炙熱的焦炭，即能產生工業用的燃料水煤氣（CO 和 H₂），其反應式為： $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ ，試回答下列問題。

- (1) 上述反應在 800 °C 時 $K_p = 1.429 \times 10^3$ ，起始狀態有些許固態焦炭及 20.00 atm 的 H₂O(g) 裝在 1.00 L 的密閉容器中，試問若達平衡時 H₂O、CO 和 H₂ 的分壓各為多少？（ $R = 0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ）
- (2) 要達成上述平衡狀態，至少需要多少莫耳的焦炭？
- (3) 平衡時，容器的總壓為多少？
- (4) 上述反應在 800 °C 時 K_c 為多少？

解 (1) 假設達平衡時 CO 和 H₂ 的分壓各為 x atm，將反應式中各氣體的分壓代入平衡常數表示中計算。

	C(s)	+	H ₂ O(g)	$\rightleftharpoons$	CO(g)	+	H ₂ (g)
起始			20.00		0		0
平衡			20.00 - x		+ x		+ x

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{x \times x}{20.00 - x} = 1429$$

$$x^2 + 1429x - 28580 = 0 \rightarrow x = 19.73 \text{ (atm)}$$

$$P_{\text{CO}} = P_{\text{H}_2} = 19.73 \text{ atm}、P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.27 \text{ atm}$$

- (2) 計算有多少莫耳的 CO 生成，代表亦有多少莫耳的焦炭消失，即所需最小的量。

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{19.73 \text{ atm} \times 1.00 \text{ L}}{0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 1073 \text{ K}} = 0.224 \text{ mol}$$

$$(3) P_{\text{總}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2} = 0.27 \text{ atm} + 19.73 \text{ atm} + 19.73 \text{ atm} = 39.73 \text{ atm}$$

$$(4) K_p = K_c (RT)^{-1}$$

$$K_c = \frac{K_p}{RT} = \frac{1429}{0.0821 \times 1073} = 16.22$$

練習 8

若將 0.50 mol 的 I₂(g) 裝入 2.5 L 的容器中，試計算反應式 $\text{I}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{I(g)}$ ，在下列不同溫度時，[I₂] 及 [I] 的平衡濃度各為多少 M？

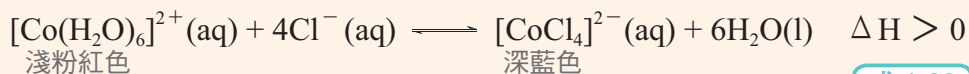
- (1) 600 K 時上列反應的 $K_c = 2.94 \times 10^{-10}$
- (2) 2000 K 時上列反應的 $K_c = 0.209$

勒沙特列原理

你想過嗎？

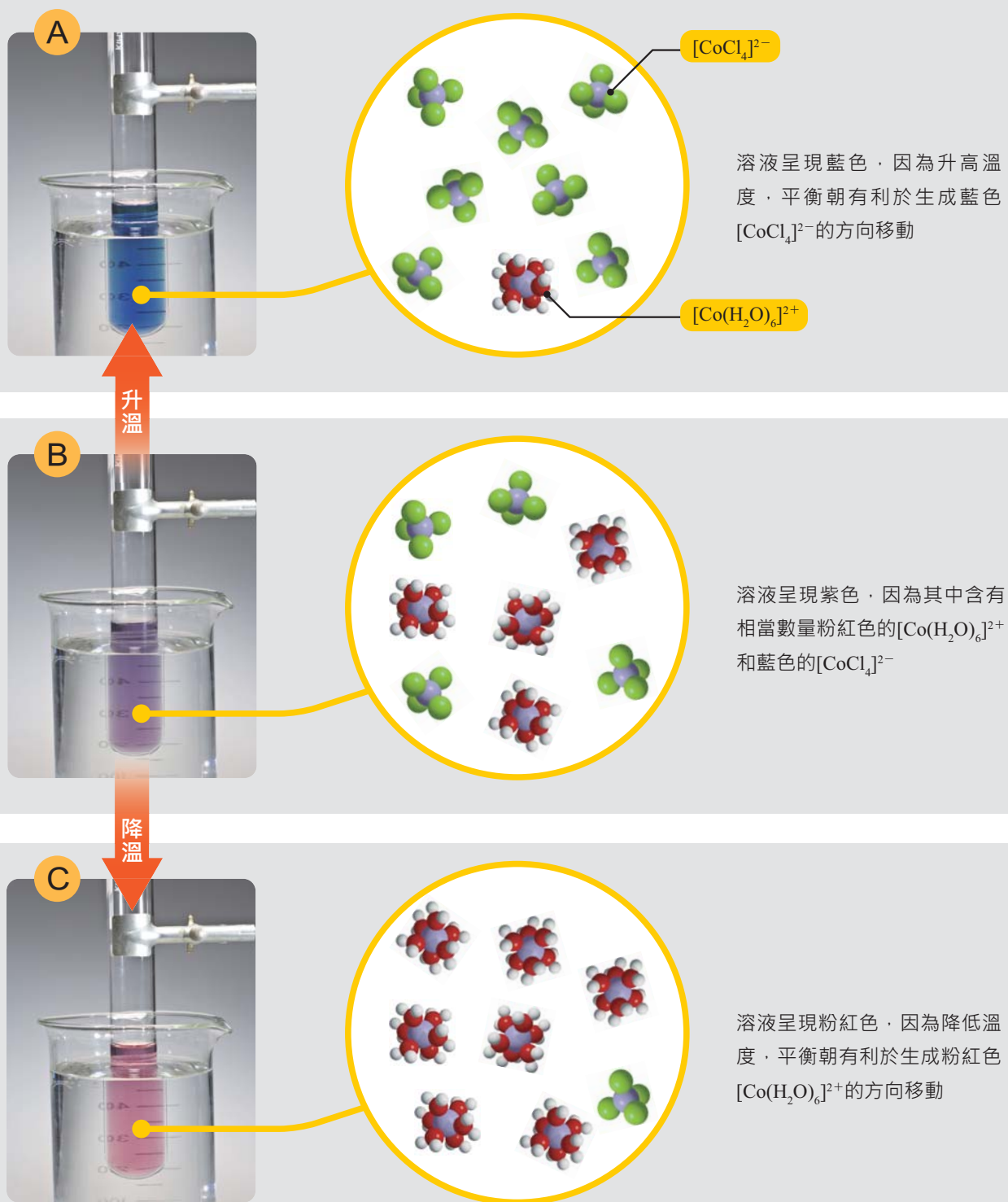
- 平衡系統受外在因素而改變時，哪些特性會改變？哪些不會？
- 利用平衡常數表示式即能判斷平衡移動的方向，為何還需要勒沙特列原理？

化學反應達到平衡後，並非從此固定不變，其間仍會受到許多因素的影響而改變平衡狀態。如將氯化亞鈷（ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）溶於氫氯酸中，其反應式如式 1-23：

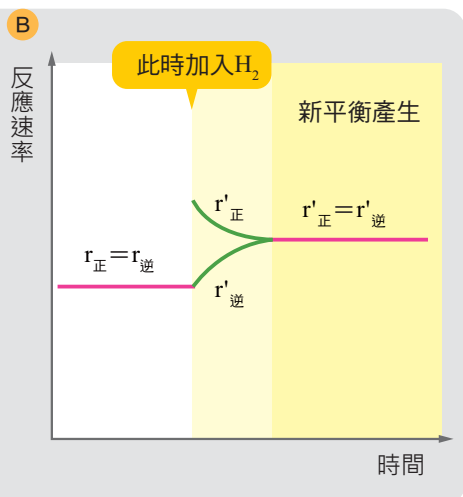
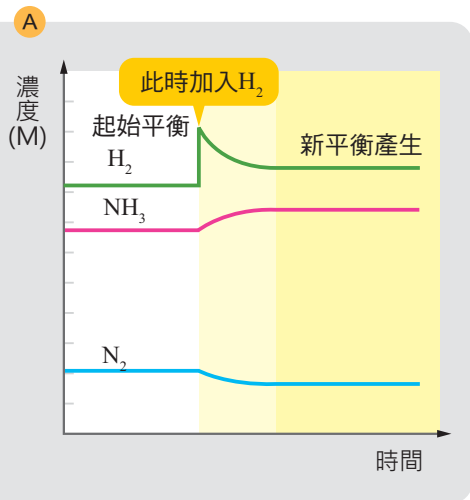


式 1-23

上列反應於室溫達到平衡時（如圖 1-10 **B**），試管內的溶液中既有一定數量粉紅色的 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ，也有相當數量深藍色的 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ，因此溶液呈現紫色。若隔水加熱試管中的溶液，平衡系統往右移動，生成更多深藍色的 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ （如圖 1-10 **A**），溶液呈藍色。若再將此溶液隔水冷卻，平衡往左移動，生成更多粉紅色的 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ （如圖 1-10 **C**），溶液呈現粉紅色。從上述的例子可發現，當平衡系統受到外加因素影響而改變時，平衡會產生移動，但是，會朝哪一個方向進行呢？科學家勒沙特列（H. L. Le Châtelier，1850 ~ 1936，法國）提出說明：當平衡系統受外加因素破壞時，系統會朝抵消此一因素的方向前進，此即為**勒沙特列原理**（Le Châtelier's principle）。其中所謂外加因素包括改變溫度、壓力或平衡反應中各物種的濃度，下文將探討改變這些因素對平衡的影響。



↑ 圖 1-10 平衡系統： $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq}) + 4\text{Cl}^{-}(\text{aq}) + \text{熱量} \rightleftharpoons [\text{CoCl}_4]^{2-}(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，受溫度影響改變平衡狀態的情形



↑ 圖 1-11 平衡系統中加入 H_2 時，依據勒沙特列原理，系統的淨反應會朝生成 NH_3 的方向移動，一直到新平衡建立為止。A 各物種濃度隨時間的變化圖；B 正逆反應速率隨時間的變化圖

1 改變反應物或生成物的濃度對平衡的影響

化學平衡是一動態平衡，即系統中正逆反應持續進行且速率相等，此時若改變系統中某成分的濃度，通常會影響單一方向的反應速率而破壞平衡。例如：在哈柏法製氨的平衡系統中加入 H_2 ，由於 H_2 和 N_2 分子的碰撞頻率增大，使正反應速率瞬間加大，由 $r_{正}$ 變為 $r'_{正}$ ，而逆反應速率不變（圖 1-11 B）；因此，圖 1-11 A 中瞬時增加的 H_2 會因為消耗量多於生成量，而使濃度逐漸降低， N_2 的濃度也跟著減小。 NH_3 的濃度則因為生成比消耗多而逐漸增大。隨著 NH_3 濃度的增大及 H_2 、 N_2 濃度的減小，使正反應速率漸減而逆反應速率漸增，最後兩者相等，達到新的平衡狀態（圖 1-11 B），其中 H_2 、 NH_3 濃度增大而 N_2 減小。若依據勒沙特列原理的預測，當平衡系統中增加 H_2 時，系統會朝減少 H_2 的方向移動，即淨反應朝正反應的方向移動。

要探討濃度對於化學平衡的影響，經由平衡常數 (K_c) 及反應商 (Q_c) 的比較也能得到相同的結論。因為加入 H_2 的瞬間， $[NH_3]$ 和 $[N_2]$ 的濃度不變而 $[H_2]$ 的濃度增大，因此 Q_c 比 K_c 小。

$$Q_c = \frac{[NH_3]_t^2}{[N_2]_t [H_2]_t^3} < K_c$$

若要使 Q_c 變大，則唯有使正反應速率比逆反應速率大才能達成，即平衡往生成物的方向移動。當正逆反應速率再次相等時，系統達到新的平衡。由上面的敘述可以得到下列結論：

- 1 若化學平衡系統中增加反應物或生成物的濃度，則反應會朝消耗此物種的方向移動。
- 2 若減少某一成分，則反應會朝增加此一成分的方向移動。

2 改變壓力或體積對平衡的影響

含有氣體的平衡系統中，若藉由改變體積而使各成分氣體分壓改變，則常會造成平衡的移動及產率的變化。如式 1-24 的反應於密閉系統達成平衡：



式 1-24

若將此平衡系統的體積壓縮，此時各成分的濃度和分壓均增大，平衡受到破壞而產生變化。依據勒沙特列原理，當系統的體積減小致壓力加大時，系統為了抵消此一因素，平衡會向氣體總莫耳數少的方向移動如圖 1-12 A，使壓力降低，因此上述反應向左進行時。相反的情況，使體積加大致壓力減小，則平衡朝總莫耳數多的方向移動如圖 1-12 C，使壓力變大。

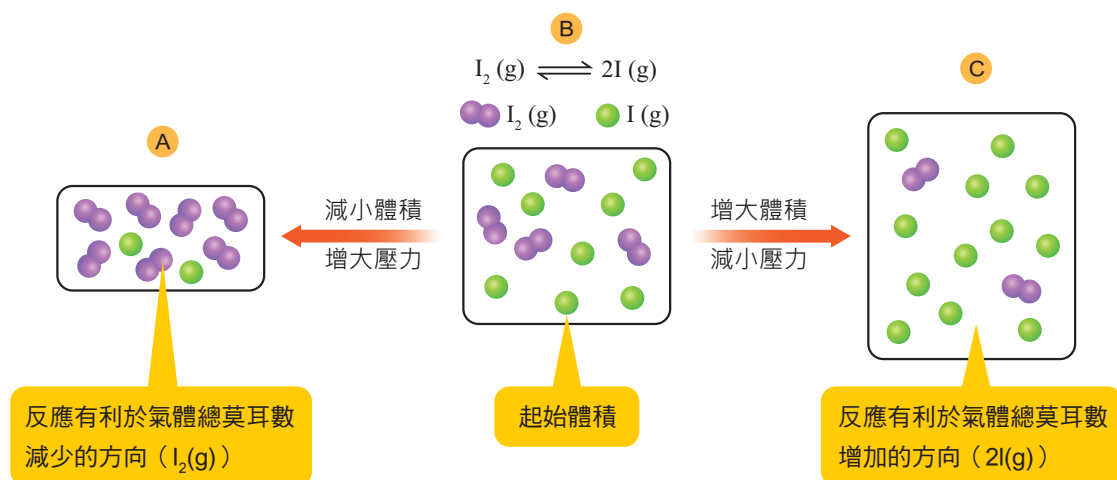


圖 1-12 平衡系統： $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{I}(\text{g})$ ，改變體積致壓力變化，對平衡移動影響的示意圖

此一情況也能用反應商 (Q_c) 加以說明。在平衡的情況下，瞬間將體積減為一半時，系統中各成分的濃度加倍。因此 Q_c 的計算式可表示為：

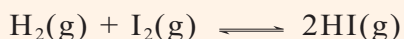
$$Q_c = \frac{(2[I])^2}{(2[I_2])} = 2K_c > K_c$$

因為 $Q_c > K_c$ ，淨反應必須往左進行，使 Q_c 逐漸減小。

由上面的討論，可以得到下列結論：

- ① 如果平衡系統因為減小體積造成壓力增加時，平衡會朝氣體總莫耳數變小的方向移動。
- ② 若平衡系統因為增大體積造成壓力減少時，則平衡朝氣體總莫耳數增多的方向移動。
- ③ 若反應式兩邊的氣體總莫耳數相等，則不管增大或減小體積，對平衡都沒有影響，只是正逆反應速率同時變慢或變快。

下列反應式 1-25 即為上述第 ③ 點的一個實例。當密閉系統的體積縮小一半時，如圖 1-13 A 所示，正、逆反應速率由壓縮前的 r_1 、 r_1' 同時等倍率變快為 r_2 、 r_2' ，雖然各物種的濃度各增大為 2 倍（圖 1-13 B），對平衡狀態卻沒有影響。



式 1-25

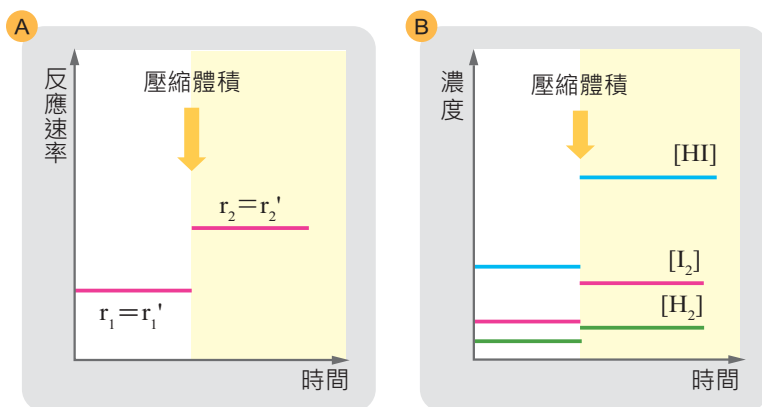


圖 1-13 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 系統體積縮小一半時：

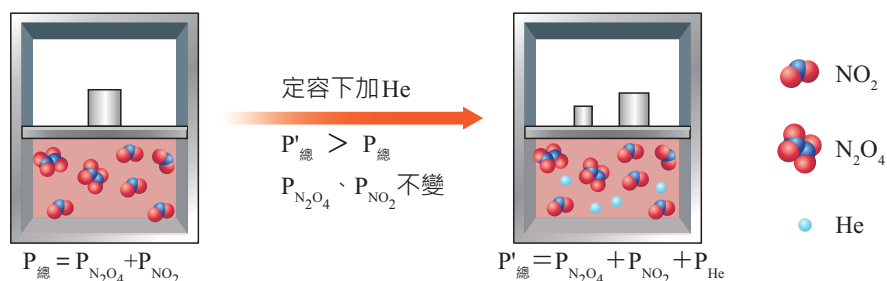
- A 正、逆反應速率由壓縮前的 r_1 、 r_1' 等倍率變為 r_2 、 r_2' ；
- B 各物種的濃度同時增大為 2 倍

依據上式，當系統的體積縮小一半時，各物種的濃度增大為 2 倍，其 Q_c 可表示如下。

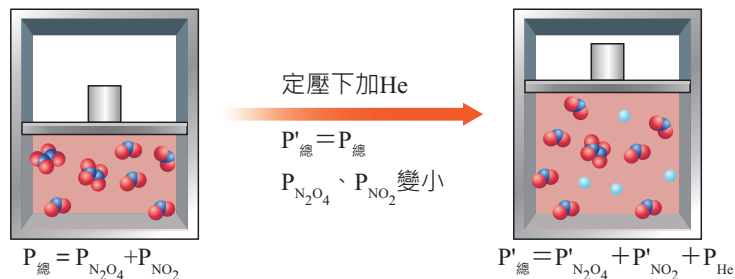
$$Q_c = \frac{(2[\text{HI}])^2}{(2[\text{H}_2])(2[\text{I}_2])} = \frac{([\text{HI}])^2}{([\text{H}_2])([\text{I}_2])} = K_c$$

由式中可看出，當反應式兩邊氣體的係數和相等時，改變系統的體積， Q_c 依然等於 K_c ，並不會影響平衡狀態。

平衡系統中各成分氣體的分壓若改變，才可能對平衡產生影響，僅增加和反應無關的氣體，如在 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 平衡系統中加入氦氣，在體積不變的情況下（定容），雖增加了系統的總壓，但原有各氣體的分壓不變，如圖 1-14 所示，因此對平衡的移動沒有影響。若於一可改變體積的容器中，加入與反應無關的鈍氣，在維持定壓條件下，容器的體積必須變大，各成分物種的分壓減小，如圖 1-15 所示，依據勒沙特列原理，則淨反應會朝反應物或生成物氣體係數總和較多的一方移動。

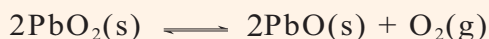


↑ 圖 1-14 定容下加入 He，總壓雖然變大，但各物種的分壓不變，因此平衡不受影響



↑ 圖 1-15 定壓下加入 He，總壓雖然不變，但因體積變大，淨反應朝氣體總莫耳數較多的方向移動

另外，系統中若有固體或液體，因為增加或減少壓力對其體積或濃度的改變均很小，所以考慮平衡移動的方向時，均將其忽略不計。如式 1-26 的反應，二氧化鉛加熱會分解成一氧化鉛和氧氣：



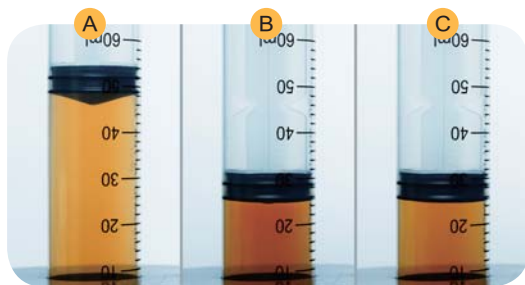
式 1-26

當此平衡系統的體積增大時，固體物質均無須考量，依勒沙特列原理，平衡會往氣體總莫耳數多的方向進行，因為式 1-25 之生成物氣體的總莫耳數大於反應物，所以平衡向右進行。

探究思考

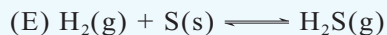
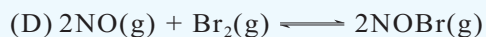
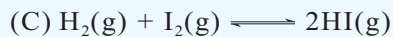
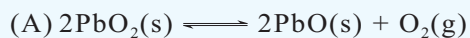
為何顏色會變濃又變淡？

密閉注射針筒中，置入 N_2O_4 （無色）和 NO_2 （紅棕色）氣體，達平衡時如右圖 A 所示，若此時壓縮推桿縮小體積，並維持定點不動，發現針筒內的顏色瞬間變濃如右圖 B，旋又變淡如右圖 C，唯此圖仍比左側針筒內的顏色為深，試說明其原因。



例題 1-9

檢視下列反應式及右圖，試回答下列問題。



(1) 判斷上列反應在平衡狀態下，密閉系統藉減小體積而增大壓力時，上列何者其產率會增加？

(2) 定壓下，在上列平衡系統中，加入氫氣，何者的平衡系統不會移動？

(3) 上圖大、小容器的體積分別為 1、2 L，各裝 5.0 g 的 PbO_2 ，其反應式如 (A) 所列，當同溫下達平衡時，兩容器中各反應物種的量，有何差別？



解 (1) (D)，依勒沙特原理減小體積，平衡朝氣體總莫耳數少的方向移動，反應 (D) 恰好往生成物方向移動，產率增加。

(2) (C)(E)。定壓下加入鈍氣，等同於加大體積，對於有氣體的平衡系統，平衡會朝氣體總莫耳數多的方向移動。若二邊氣體的總莫耳數相等，則平衡不移動，故 (C)、(E) 合乎條件。

(3) 大、小容器中的氧氣分壓相等，但大容器中氧氣的莫耳數較多。 PbO_2 的莫耳數在小容器較多， PbO 的莫耳數在大容器中較多。

練習 9

一個已達平衡的反應系統： $2\text{HBr}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g})$ ，若分別進行下列動作後，試回答下列問題。

(A) 加入 HBr (B) 移除 Br_2 (C) 定壓下加入 He (D) 定容下加入 He (E) 增大容器體積

(1) 上列何者的 $[\text{Br}_2]$ 會變大？

(2) 上列哪些反應，其產物 (Br_2) 的莫耳數會增加？

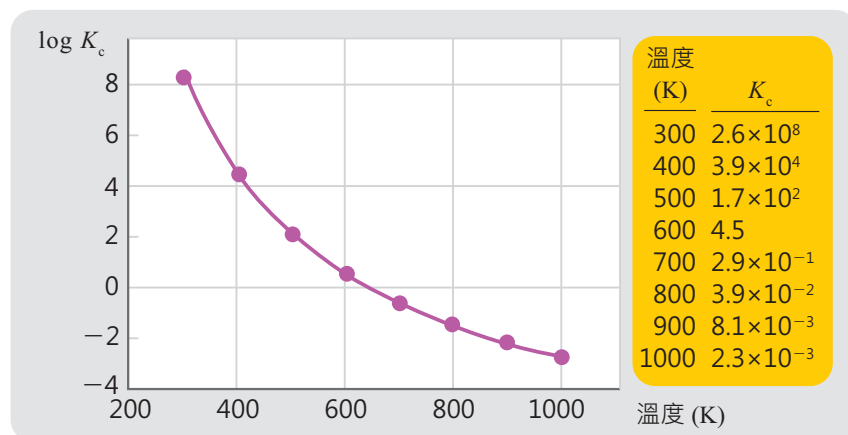
(3) (E) 的動作平衡會哪個方向移動？

(4) (C) 反應在定壓下加入氫氣，試問平衡會怎樣移動？並說明各物種的濃度如何變化？

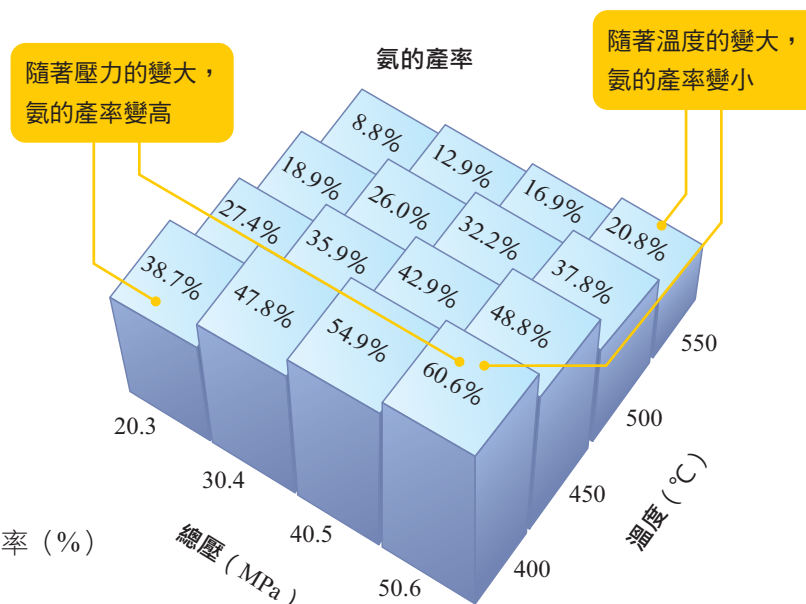
3 改變溫度對平衡的影響

經由前面的敘述得知，改變平衡時的濃度、壓力或體積，雖會使平衡移動，也會改變各成分的濃度，卻不會影響平衡常數 (K_c) 的數值。而改變溫度時，不但會改變反應速率，也會改變平衡常數。前述哈柏法製氨的反應為放熱反應： $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{熱量}$ ，在不同溫度下，其平衡常數的數值差異很大，如下頁圖 1-16 所示，300 K 時 K_c 為 2.6×10^8 ，溫度升至 500 K 時， K_c 為 1.7×10^2 ，兩者相差百萬倍以上。由下頁圖 1-17 中也可得知，壓力愈高，溫度愈低，氨的產率愈高，平衡較趨向生成物 (NH_3)，例如：從壓力 20.3 MPa、溫度為 550 °C 改變到壓力為 50.6 MPa、溫度為 400 °C 時，氨的產率由 8.8% 上升至 60.6%。

➡ 圖 1-16 氫氣和氮氣製氨的反應，其平衡常數隨溫度升高而變小



➡ 圖 1-17 溫度和壓力對氨的產率 (%) 影響關係圖



一般來說，平衡常數隨溫度的變化與反應是吸熱 ($\Delta H > 0$) 或放熱 ($\Delta H < 0$) 有關：

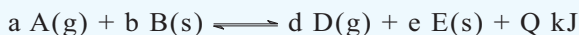
- ① 吸熱反應的平衡常數隨溫度的升高而增大。
- ② 放熱反應的平衡常數隨溫度的升高而變小。

上述推論，藉由勒沙特列原理也能預測得到相同的結果。例如：哈柏法製氨的反應為放熱反應，當升高平衡系統的溫度時，熱量增加，為了將多出來的熱量降低，平衡將往左移動，同時使反應物的濃度變大，生成物的濃度減小，當然 K_c 就隨之變小。



例題 1-10

某平衡系統的反應如下：



此系統在不同壓力、溫度的狀況下，對生成物 D 的產率影響關係，如右圖所示，試回答下列問題。

(1) 試判斷下列係數間的關係何者正確？

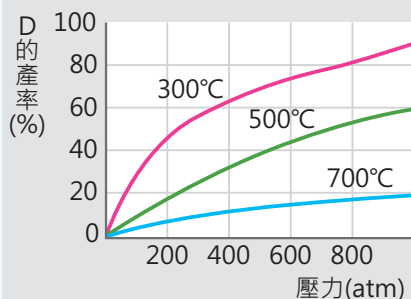
- (A) $a + b < d + e$ ， $Q < 0$
- (B) $a < d$ ， $Q > 0$
- (C) $a + b > d + e$ ， $Q > 0$
- (D) $a > d$ ， $Q > 0$
- (E) $a + b > d + e$ ， $Q < 0$

(2) 下列敘述哪些正確？

- (A) 增大壓力時， K_c 變大
- (B) 溫度下降時， K_c 變大
- (C) 平衡後再增高溫度，此時正反應速率增快的比逆反應速率小
- (D) 改變壓力、溫度及體積均不影響平衡常數
- (E) 上述反應之 K_c 和 K_p 不相等

(3) 試寫出此反應的平衡常數表示式。

(4) 試利用上述反應式解釋，為何改變平衡系統的溫度，平衡常數會改變。



解 (1) 由圖可知，此反應系統增加總壓力，D 的產率隨之增加；溫度上升，D 的產率隨之減少。

依據勒沙特列原理，增加總壓力，平衡將往氣體係數總和較少的一側移動，由於此反應增加壓力，D 的產率升高，表示平衡向右移動，即反應式左側的氣體係數總和大於右側的。 $\therefore a > d$ 。

溫度升高，平衡會往吸熱的方向進行，由於此反應的溫度升高時，D 的產率減少，表示反應往左進行。 $\therefore Q > 0$ 。故選 (D)。

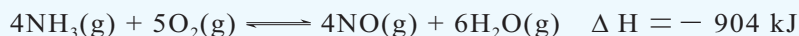
(2) (B)(C)(E)

$$(3) K_c = \frac{[D]^d}{[A]^a}$$

(4) 依照上列平衡常數表示式，依照勒沙特列原理，增溫時，平衡往反應物的方移動，使 [A] 變大，[D] 變小，因此 K_c 會變小。

練習 10

下列反應式達到平衡時，試回答下列問題。



(1) 下列改變何者會使平衡往右移動，增加更多的產物？

- (A) 增加水蒸氣 (B) 升高溫度 (C) 增大容器的體積
(D) 移除氧氣 (E) 定容下加入一些 $\text{He}(\text{g})$

(2) 定壓下加入一些 $\text{He}(\text{g})$ ，其平衡會如何移動？再平衡時各物種的濃度如何變化？

(3) 定容時，增高溫度平衡會如何移動？再平衡時各物種的濃度如何變化？

4 催化劑對平衡的影響

催化劑能藉由改變化學反應的途徑，降低活化能，使反應速率增快。由於正逆反應的活化能等量下降，如圖 1-18 A 所示，因此正逆反應速率也等倍率增加。

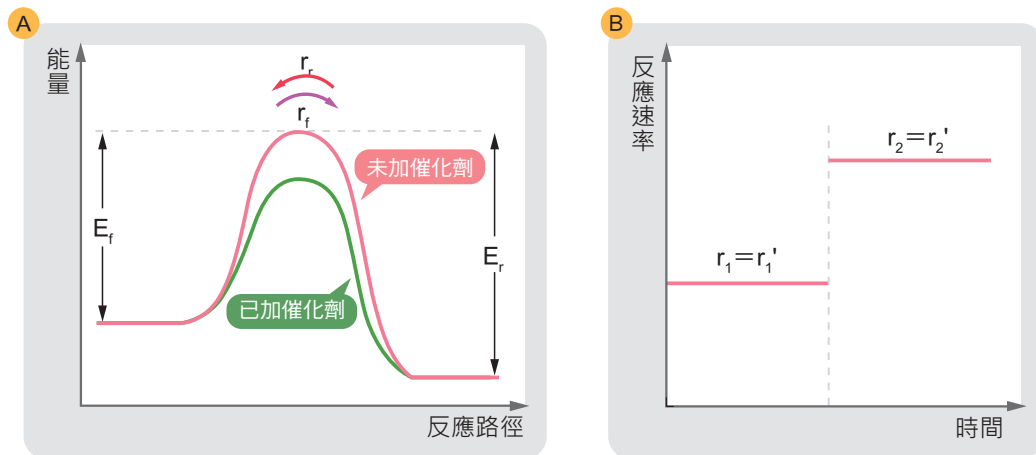
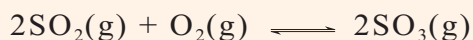


圖 1-18 催化劑對反應的影響：A 正反應的活化能 (E_f) 和逆反應的活化能 (E_r) 等量降低；B 正、逆反應速率 r_1 、 r_1' 等倍率增加為 r_2 和 r_2'

若於平衡系統中加入催化劑，則原先正逆反應速率相等的狀態並沒有改變，只是原先相等的正、逆反應速率 ($r_1 = r_1'$) 等倍率增加為依然相等的 r_2 和 r_2' (圖 1-18 B)，因此加入催化劑並不能改變平衡時物種的濃度及平衡常數。若於尚未平衡的系統加入催化劑，

則能加速反應，縮短達到平衡所需要的時間，如工業上製備硫酸的重要步驟：二氧化硫和氧氣反應生成三氧化硫的反應（式 1-27）。

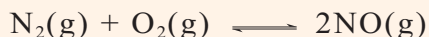


式 1-27

其平衡常數為 1.7×10^{26} ，代表達到平衡時，反應物幾乎全變成 SO_3 ，但是 SO_2 氧化成 SO_3 的速率非常緩慢，因此若沒有催化劑五氧化二釩的（ V_2O_5 ）加速反應，則其生產效率將不符合工業上的需求。

不是任何速率慢的反應都能找到適當的催化劑，因此工業界仍致力於發展效率高、反應專一性大、可反覆使用的觸媒，減少能量消耗、節省時間，以達永續發展的目的。

有些平衡常數小的反應，即使添加催化劑也沒有實際的效益，如廣泛應用於治療心臟病、動脈硬化等心血管疾病的一氧化氮，其合成反應如式 1-28：



式 1-28

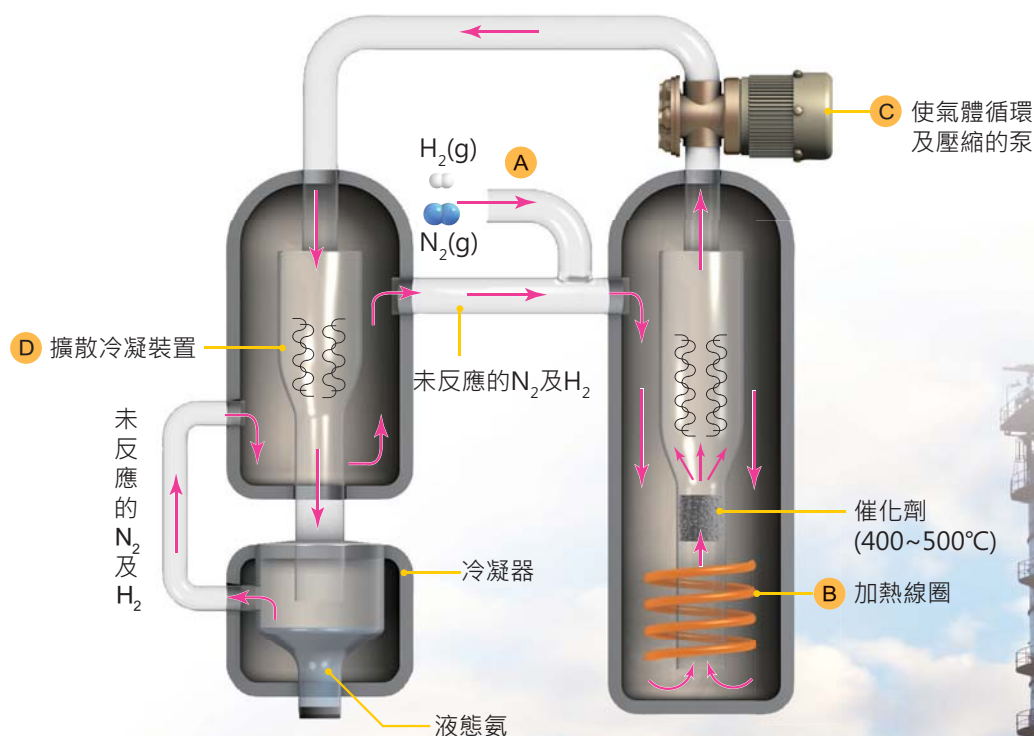
在 25°C 時，其平衡常數為 4.6×10^{-31} ，因此添加催化劑雖能加速反應達成平衡，但一氧化氮的產率依然很低。

學過各種因素對平衡的影響之後，讓我們回頭檢驗為何哈柏法製氨時要加入催化劑，並選擇在 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 及高壓的條件下進行？其理由即為以催化劑加速反應，縮短達到平衡所需的時間；而壓力愈大愈有利於反應往生成物的方向進行，能提高氨的產率，因此反應的壓力常高於數百大氣壓。

另外，此反應為放熱反應，由圖 1-16 可得知，增高系統的溫度會使 K_c 降低， NH_3 的產率減少，因此反應的溫度愈低，愈有利於提高 NH_3 的產率，但是溫度降低使反應速率降低，達到平衡所需的時間變長，所以兩者妥協的最佳選擇為 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 。

當系統達到平衡時， NH_3 的濃度不會再增加，因此工廠的生產流程常利用勒沙特列原理及圖 1-19 的裝置來增加 NH_3 的產率。

圖 1-19 中， N_2 、 H_2 先混合壓縮後進入反應器，反應物預熱後，經催化劑加速反應，生成的 NH_3 液化後被移除，而未反應的 N_2 及 H_2 重複循環再使用。由於此法的經濟效益很高，所以目前仍廣泛用於氨的生產。



● 圖 1-19 工業上製氨流程的示意圖。於 A 處輸入的 H_2 和 N_2 先至 B 的位置加熱至約 500°C ，通過催化劑產生的混合物，經位置 C 的壓縮循環，再經位置 D 的擴散及冷卻等過程，使氨液化，而未反應的氣體循環再使用



溶解平衡

你想過嗎？

- 腎結石、鐘乳石的成因，都和化合物在溶液中的溶解平衡有關。
- 利用溶解度的差異，可以分離混合物或鑑別溶液中特定的離子。

化合物的溶解和沉澱反應不停地在我們的體內及四周發生，例如：牙齒的琺瑯質會在酸性溶液中溶解，造成蛀牙；體內的草酸根離子和鈣離子的濃度過高時會形成沉澱，引發腎結石；自然界石灰岩洞穴的形成及穴內鐘乳石、石筍的成因，都和長期雨水滲入岩層中溶解及沉澱碳酸鈣的平衡反應有關。鹽類在水中的溶解度差異性很大，像硝酸鹽、醋酸鹽及鹼金屬所形成的鹽類幾乎全部能溶於水，而磷酸根、碳酸根及亞硫酸根離子和金屬離子所形成的鹽類在水中的溶解度就很小。本節將探討鹽類在水溶液中的溶解度大小及其與平衡常數間的關係。

定溫下，定量溶劑所能溶解溶質的最大量稱為溶解度，此時的溶液稱為飽和溶液。如果溶液未飽和，則代表有更多的溶質可以繼續溶解。鹽類在水中的溶解度往往差異很大（圖 1-20），溶解度大於 0.1 M 者稱為可溶，如 NaCl 及 NH_4NO_3 ；溶解度小於 10^{-4} M 者稱為難溶，如 AgCl 及 BaSO_4 ；溶解度介於二者之間 $10^{-4} \sim 10^{-1}\text{ M}$ 者稱為微溶，如 CaSO_4 及 MgCO_3 。各種鹽類在水溶液中溶解度的比較可歸納如表 1-2，由表中可看出鹽類在水中的溶解度有三種類別：

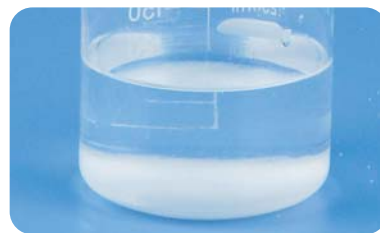
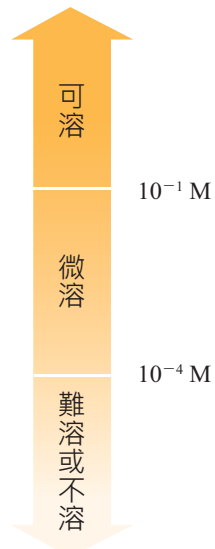
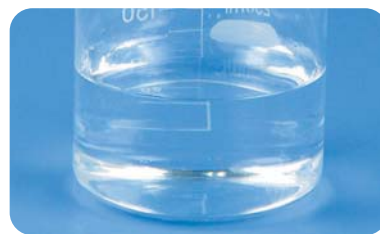


圖 1-20 可溶、微溶、難溶鹽之區別

- ① 在水溶液中幾乎皆可溶者，如 NO_3^- 或 CH_3COO^- 與金屬離子所結合的鹽類。
- ② 大部分可溶，僅少部分難溶或微溶者，例如： SO_4^{2-} 和金屬離子所形成的鹽類大部分可溶，只有 BaSO_4 、 SrSO_4 及 PbSO_4 難溶，而 CaSO_4 微溶。
- ③ 大部分難溶，僅少部分可溶或微溶者，例如： S^{2-} 和金屬離子所形成的鹽類大部分難溶，只有和週期表中第 1 族、第 2 族金屬離子及 NH_4^+ 形成的鹽類可溶，如 K_2S 及 BaS 。

↓ 表 1-2 鹽類溶解度比較表

溶解度分類	離子化合物	例外
幾乎皆可溶	凡 IA 族陽離子、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 的化合物	僅 CH_3COO^- 與 Ag^+ 之化合物微溶
大多數可溶	Cl^- 、 Br^- 、 I^-	難溶： Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg_2^{2+} 、 Cu^+ 、 Tl^+
	SO_4^{2-}	微溶： Ca^{2+} 難溶： Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+}
	CrO_4^{2-}	難溶： Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+
大多數難溶	S^{2-}	可溶：IA 族陽離子、 NH_4^+ 、IIA 族陽離子
	OH^-	可溶：IA 族陽離子、 NH_4^+ 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 微溶： Ca^{2+}
	CO_3^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	可溶：IA 族陽離子、 NH_4^+ 微溶： Mg^{2+}
	SO_3^{2-} 、 PO_4^{3-}	可溶：IA 族陽離子、 NH_4^+

利用表 1-2 可將混有多種離子的溶液，藉沉澱反應加以分離，亦可藉沉澱物的顏色，鑑定某一離子存在與否。若水溶液中同時含有 Ag^+ 及 Pb^{2+} 二種離子，則可加入 H_2SO_4 ，首先將看到硫酸鉛的白色沉澱出現，經由過濾，可將大部分的鉛離子分離。此時可添加 HCl 或 K_2CrO_4 來鑑定銀離子的存在，前者會產生白色的 AgCl 沉澱，後者會產生磚紅色的 Ag_2CrO_4 沉澱（圖 1-21）。

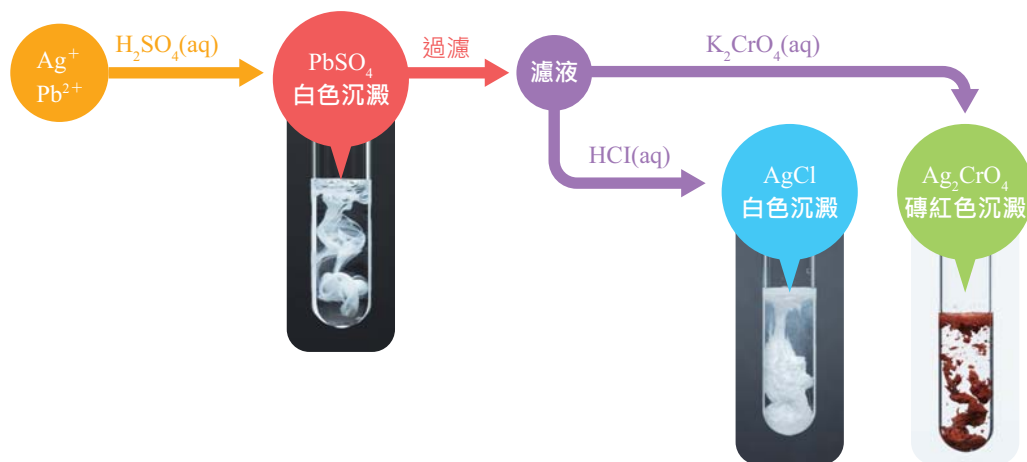


圖 1-21 銀離子及鉛離子的分離及鑑定：含有銀離子的溶液加入 K_2CrO_4 後，產生磚紅色的 Ag_2CrO_4 沉澱；加入 HCl 後產生白色的 AgCl 沉澱



例題 1-11

利用表 1-2 可以分離各種離子，亦可以鑑別特定的離子。試依表 1-2 判斷並回答下列問題。

(1) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和下列何者會產生沉澱？

- (A) NaOH (B) K_2SO_4 (C) NH_4NO_3 (D) KBr (E) NaCl

(2) 下列哪些離子化合物屬於難溶鹽類？

- (A) CaSO_3 (B) BaCrO_4 (C) $\text{Cu}(\text{OH})_2$
(D) K_2CrO_4 (E) HgCl_2

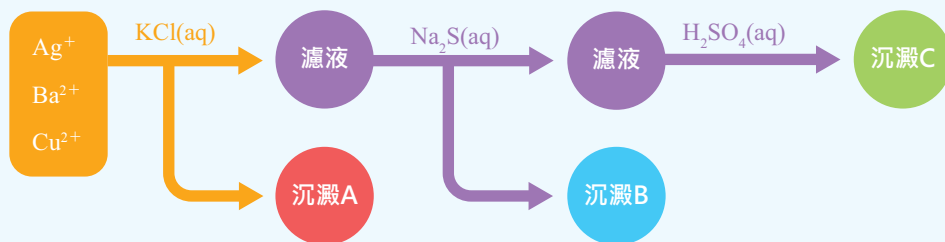
(3) 溶液中含有 SO_4^{2-} 、 Cl^- 兩種離子，試問加入那種試劑可將兩者分離？試說明其理由。

解 (1) (B)；(2) (A)(B)(C)；

(3) 可加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 或 AgNO_3 溶液分離之。若加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ，其中 Ba^{2+} 可與 SO_4^{2-} 產生沉澱，卻不會與 Cl^- 產生沉澱。若加入 AgNO_3 ，其中 Ag^+ ，則可與 Cl^- 產生沉澱，卻不會與 SO_4^{2-} 產生沉澱。

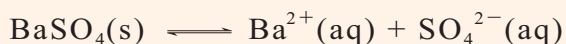
練習 11

下圖為分離 Ag^+ 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 三種金屬陽離子的流程圖，參考表 1-2，試寫出沉澱物 A、B、C 的化學式。



2 難溶解鹽類的溶度積常數

當離子化合物（鹽類）溶於水時，通常會以離子的形式存在水溶液中，但是微溶或難溶的離子化合物和水混合時，所形成的飽和溶液會同時含有溶解的離子與未溶解的固體。此時水溶液中的離子仍不斷地碰撞，再經結合形成固體沉澱，也有等量的離子從固體中解離，因此在定溫下，離子的濃度成為定值，這種情況稱為**溶度平衡**（solubility equilibrium）。如過量的硫酸鋇（ BaSO_4 ）固體溶於水中，便會達成式 1-29 的平衡。



式 1-29

依據平衡常數的簡化，式 1-29 的平衡常數表示式（或稱為溶度積表示式）可以寫為式 1-30：

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

式 1-30

上式中的 K_{sp} 稱為**溶度積常數** (solubility product constant)，主要描述難溶鹽類溶解於水中的平衡常數，其大小等於平衡時溶液中各離子濃度係數次方的乘積。對於式 1-29 的反應，若由左邊開始，即為固體溶於水，故達到平衡時， $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$ ；若反應從右邊開始，即將含有鋇離子及硫酸根離子的溶液混合，此時兩者的濃度是否相等，會不會產生沉澱，則端視初濃度而定，硫酸鋇的白色沉澱，如圖 1-21 A 所示。又如鉻酸鉀 (K_2CrO_4) 和硝酸銀 (AgNO_3) 的溶液混合，可產生磚紅色的鉻酸銀 (Ag_2CrO_4) 沉澱，如圖 1-21 B 所示，其平衡反應可表示為式 1-31：

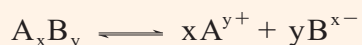


式 1-31

因此式 1-31 之溶度積表示式便可寫成：

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$$

平衡系統的 K_{sp} 愈大，離子固體的溶解度也愈大。於定溫下，難溶解的鹽類達成溶解度平衡時，其 K_{sp} 等於反應式中各離子濃度的係數次方相乘，如式 1-32 和式 1-33 所示：



式 1-32

$$K_{sp} = [\text{A}^{y+}]^x[\text{B}^{x-}]^y$$

式 1-33



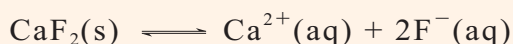
圖 1-22

- A 硫酸鋇的白色沉澱及
B 鉻酸銀的磚紅色沉澱

日常生活中遇到有關溶解的平衡系統多為難溶解的鹽類，即 K_{sp} 較小的鹽類，書末附錄 1 列出一些常見難溶解鹽類的溶度積常數。由 K_{sp} 可以推算出溶解度的大小，反過來，由鹽類的溶解度也可以求出 K_{sp} 。由於 K_{sp} 也是平衡常數的一種，其數值會隨溫度而改變，但在定溫下不會因為離子初濃度的不同而有所改變。

3 同離子效應

依據勒沙特列原理，若平衡系統中加入反應物或生成物，會使平衡朝消耗此一成分的方向移動；因此難溶解的鹽類溶於純水後，若加入和鹽類擁有相同離子的物質，則會使溶解度降低，如氟化鈣溶於水達成平衡，反應式可表示為式 1-34。



式 1-34

此時加入濃度較大的氟化鈉溶液，則溶液中一部分的鈣離子便會和氟離子結合沉澱，使白色的氟化鈣固體增加。在離子沉澱反應的系統中，反應商可稱為離子積，以 Q 表示其數值。上述情況若由離子積 ($Q = [\text{Ca}^{2+}]_t [\text{F}^{-}]_t^2$) 與溶度積常數 (K_{sp}) 來觀察，因為加入氟化鈉的瞬間， $[\text{F}^{-}]_t$ 大於平衡時氟離子的濃度，使 $Q > K_{sp}$ ，所以系統的淨反應往左進行。達成新平衡時，溶於水中的鈣離子比原平衡小，而氟離子仍比原平衡大。

由上面的敘述也能推論出：難溶解的鹽類在含有相同離子溶液中的溶解度一定小於其在純水中的溶解度，這種效應稱為**同離子效應** (common ion effect)。如圖 1-23 中，在純水中 CaF_2 溶解度大約為 10^{-4} M ，隨著同離子 (F^{-}) 的增加， CaF_2 溶解度急速下降（注意其 y 軸為對數坐標）。

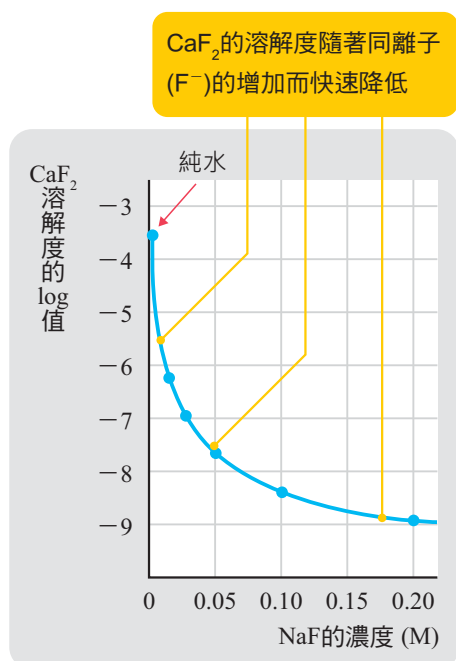


圖 1-23 同離子效應對 CaF_2 溶解度的影響 (25 °C)

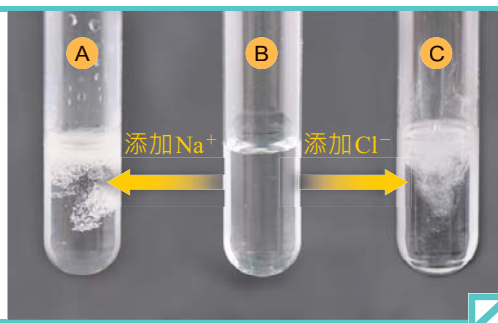
另外，兩種溶液混合時，其中離子積的值可能大於或小於 K_{sp} ，若大於 K_{sp} ，溶液會有沉澱產生，直至離子積等於 K_{sp} 為止；而離子積小於 K_{sp} 時，則無法產生沉澱。



探究思考

可溶和難溶鹽類的異同？

氯化鈉屬於可溶的鹽類，其飽和氯化鈉的水溶液如右圖 **B** 所示，若加入 Na^+ 離子，則會產生 NaCl 沉澱如右圖 **A**。又若加入 Cl^- 離子，亦能產生 NaCl 沉澱如右圖 **C**。請說明上述現象的原因為何？其和難溶解的鹽類有何異同？



例題 1-12

在 25°C 時，鉻酸銀 (Ag_2CrO_4) 的 K_{sp} 為 1.10×10^{-12} ，試回答下列問題。

(1) 若鉻酸銀的溶解度為 s (mol/L)，則其 K_{sp} 和 s 的關係為下列何者？

- (A) $K_{sp} = s^2$ (B) $K_{sp} = 4s^2$ (C) $K_{sp} = s^3$ (D) $K_{sp} = 2s^3$ (E) $K_{sp} = 4s^3$

(2) 下列哪些難溶解鹽類的 K_{sp} 和溶解度 s 間的關係和鉻酸銀相同？

- (A) 硫酸鋇 (B) 氯化鉛 (C) 硫酸鋁 (D) 氫氧化銅 (E) 磷酸銅

(3) 試求鉻酸銀的溶解度為多少 M ？

(4) 兩杯溶液各 50 mL ，一含 $[\text{Ag}^+] = 2.00 \times 10^{-4}\text{ M}$ ，一含 $[\text{CrO}_4^{2-}] = 2.00 \times 10^{-3}\text{ M}$ ，試問兩杯溶液混合後，是否會產生沉澱，試說明其原因？

解 (1) $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$ 假設鉻酸銀在水中的溶解度為 $s\text{ mol/L}$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 \times s = 4s^3, \text{ 答案為 (E)}$$

(2) (B)(D)

$$(3) K_{sp} = 4s^3, 1.10 \times 10^{-12} = 4s^3 \quad s = 6.50 \times 10^{-5} (\text{M})$$

$$(4) Q_c = [\text{Ag}^+]_t^2[\text{CrO}_4^{2-}]_t = \left(\frac{2.00 \times 10^{-4}}{2}\right)^2 \left(\frac{2.00 \times 10^{-3}}{2}\right) = 1.00 \times 10^{-11}$$

由於 $Q_c > K_{sp}$ ，所以會產生沉澱，直至 $Q_c = K_{sp}$ 為止。

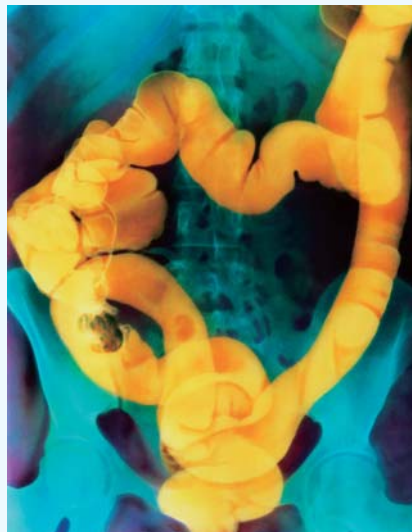
練習 12

在 25°C 時，鉻酸銀 (Ag_2CrO_4) 在水中的溶解度為 $6.50 \times 10^{-5}\text{ M}$ ，試求其溶度積常數。



例題 1-13

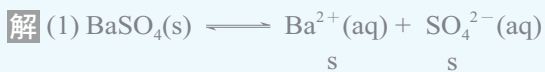
為了改善腸道 X 光攝影底片的清晰度，病人在攝影前需要喝下含有 BaSO_4 的懸浮溶液，由於 X 光無法穿透 Ba^{2+} ，因此能顯現出如右圖的影像。但是 Ba^{2+} 含有毒性，因此必需利用同離子效應，在溶液中添加 Na_2SO_4 以降低 Ba^{2+} 的含量，使病人不致中毒。試問在：



(1) 純水

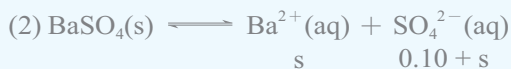
(2) 0.10 M 的 Na_2SO_4 水溶液中 BaSO_4 的溶解度各為多少 M？

(BaSO_4 的 $K_{\text{sp}} = 1.1 \times 10^{-10}$)



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s \times s = s^2$$

$$1.1 \times 10^{-10} = s^2 \Rightarrow s = 1.0 \times 10^{-5} \text{ (M)}$$



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s \times (0.10 + s) \quad \text{由於 } 0.10 \gg s$$

$$1.1 \times 10^{-10} = 0.10 s \Rightarrow s = 1.1 \times 10^{-9} \text{ (M)}$$

練習 13

已知常溫下， CaF_2 的 K_{sp} 為 4.0×10^{-11} ，試回答下列問題：

(1) 在下列溶液中溶解度各為多少？

(A) 純水 (B) 0.010 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液

(2) 分別計算在 0.010、0.025、0.050、0.10、0.20 M NaF 水溶液中， CaF_2 的溶解度 (mol/L)，並繪圖和圖 1-23 比較，兩者是否相似？

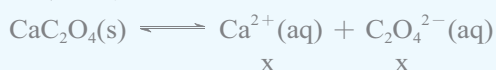


例題 1-14

腎結石的成因複雜，因此成分也各不相同，如右圖所示，其結石的成分為草酸鈣。試比較草酸鈣在純水及在 0.15 M 氯化鈣水溶液中的溶解度。

(草酸鈣的 $K_{sp} = 2.3 \times 10^{-9}$)

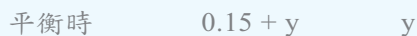
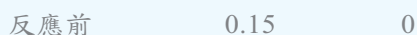
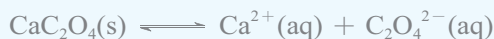
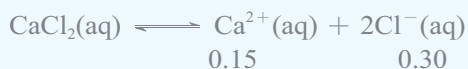
解 (1) 設草酸鈣在純水中的溶解度為 x



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$2.3 \times 10^{-9} = x^2 \Rightarrow x \doteq 4.8 \times 10^{-5} (\text{M})$$

(2) 設草酸鈣在 0.15 M 氯化鈣水溶液的溶解度為 y



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \quad 2.3 \times 10^{-9} = (0.15 + y) \times y$$

$$\text{因為 } 0.15 + y \doteq 0.15 \quad \text{所以 } y = 1.5 \times 10^{-8} (\text{M})$$

$$\text{若和純水中的溶解度比較，兩者相差接近 3000 倍 } \left(\frac{4.8 \times 10^{-5}}{1.5 \times 10^{-8}} \right) \doteq 3000$$



練習 14

古代傳說使用銀針測毒，但僅能測出含有硫化物的有毒物質，效用不大。反而是銀離子可以用來鑑定很多陰離子，如氯離子、鉻酸根等。氯化銀與鉻酸銀的溶度積常數各為 1.8×10^{-10} 、 1.2×10^{-12} ，試問：

(1) 在氯化銀的飽和溶液中，銀離子的濃度為多少 M？

(2) 若取 10 mL 的氯化銀飽和溶液和 10 mL、0.010 M 的鉻酸鉀溶液混合，是否有鉻酸銀的沉澱生成？



蛀牙及氟化作用



牙齒琺瑯質的主要成份為氫氧磷灰石 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)，為身體中最硬的物質。口腔中若有酸存在時，酸會慢慢溶解牙齒的琺瑯質，其情形如下式所列：

式1



水溶液中的 Ca^{2+} 和 HPO_4^{2-} 離子從琺瑯質中擴散出來後，被口水沖刷而去，齲齒於焉而生。此處接觸氫氧磷灰石的酸，主要來源為食物的殘渣積留在牙齒及牙齦表面，其中細菌不斷滋長，若再和糖或碳水化合物作用即會產生酸性物質。

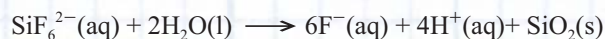
城市供水系統或牙膏中加入的氟離子可以和氫氧磷灰石作用，形成氟磷灰石 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$)，此礦物質將 OH^- 離子置換為 F^- 離子如下式所示：

式2





由於 F^- 離子的鹼性遠較 OH^- 離子弱，不易解離，因此使琺瑯質更能抵抗酸的侵蝕。基於上述原理，城市供水系統中經常添加氟離子，以防止齲齒，其濃度約為 1 mg/L (1 ppm)，所加的化合物為 NaF 或 Na_2SiF_6 ，氟化矽陰離子和水反應，即釋放出氟離子如下：



式 3

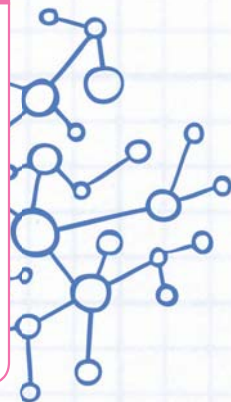
大部分市售牙膏亦含有約 0.1% 重量百分比的氟化合物，最常見的為 NaF 及 Na_2PO_3F 。經過以上的敘述可知防止齲齒之道，首先保持口腔清潔，減少食物殘渣的滯留，再者少吃甜食，防止酸的產生，若酸性物質已生成，即刻清洗，並使用含氟牙膏潔牙方為上策。



閱讀探究

- 試依勒沙特列原理及文章中的反應式說明，為何使用含有氟離子的牙膏刷牙可以防止齲齒？
- $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 的解離反應式如下：

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2(s) \longrightarrow 10Ca^{2+}(aq) + 6PO_4^{3-}(aq) + 2OH^-(aq)$$
 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ 的解離反應式亦與上式相似，試寫出其解離反應式及溶度積表示式。
- $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 及 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ 的 K_{sp} 分別為 6.8×10^{-27} 、 1.0×10^{-60} ，試計算式 2 的平衡常數為多少並判斷平衡較有利於何者？



本章學習架構

化學平衡

化學平衡及特性

可逆反應與動態平衡

正逆反應均能進行者稱為可逆反應

密閉系統中正逆反應的速率相等時，即稱此系統已達平衡狀態

勻相與異相平衡

平衡系統中所有物種同屬一相，稱為勻相平衡；若各物種分屬兩相以上，則稱異相平衡

平衡常數

平衡常數的定義與性質

平衡常數等於化學反應式中各生成物濃度的係數次方相乘後，再除以各反應物濃度的係數次方相乘

定溫下平衡常數為定值，不因反應物的初濃度、體積及有無添加催化劑而改變

平衡常數的種類

依使用的時機不同有 K_c 、 K_p 、 K_{sp} 、 K_a 及 K_b

若反應式含有氣體， $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$

平衡常數的應用

判斷反應可以進行的程度

預測反應進行的方向

計算各物種平衡時的濃度

勒沙特列原理

改變各物種的濃度對平衡的影響

平衡系統中，改變反應物或生成物的濃度，則反應會朝抵消此因素的方向移動，但平衡常數不變

改變壓力或體積對平衡的影響

體積增大致壓力減小，則平衡朝氣體總莫耳數多的方向移動

改變溫度對平衡的影響

升高溫度，對於吸熱反應其平衡常數隨溫度升高而增大，放熱反應則變小

催化劑對平衡的影響

催化劑可分為勻相催化劑和異相催化劑

催化劑能改變反應途徑、反應機構及活化能等，無法改變平衡常數

溶解平衡

飽和溶液及沉澱反應

定量溶劑所能溶解溶質的最大量稱為溶解度，此時的溶液稱為飽和溶液

溶液中的離子積大於 K_{sp} 時即能產生沉澱反應

難溶鹽類的溶度積常數

定溫下，難溶鹽類 $A_x B_y$ 的溶度積常數 (K_{sp}) 等於溶液中各離子濃度的係數次方相乘： $K_{sp} = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y$

同離子效應

難溶鹽類在含有其相同離子溶液中的溶解度必定小於其在純水中的溶解度

本章重點

1-1 化學平衡及其特性

- 1 化學反應只朝一個方向進行者，稱為不可逆反應，若正逆反應均能進行者，則稱為可逆反應。
- 2 當密閉系統中正逆反應的速率相等，便稱此系統達到平衡狀態，此時反應物及生成物的濃度已不再改變，但各分子間因相互碰撞而產生的正逆反應仍持續進行。
- 3 若平衡系統中所有物種均同屬一相，稱為勻相平衡；若各物種分屬二相以上，則稱為異相平衡。

1-2 平衡常數

- 4 當反應式： $aA + bB \rightleftharpoons gG + hH$ 達到平衡時，其平衡常數表示式可以寫成 $K_c = \frac{[G]^g[H]^h}{[A]^a[B]^b}$ ，其中 K_c 稱為平衡常數。
- 5 定溫下，同一反應的平衡常數為定值，不會因為反應物的初濃度、反應時的體積及有無添加催化劑而改變。
- 6 氣體的反应達到平衡時，其平衡常數表示式中各氣體物種的含量可以用體積莫耳濃度或分壓表示，前者的平衡常數以 K_c 表示，後者以 K_p 表示。兩者的關係可表示成： $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ ，其中 Δn 等於氣體生成物的係數和減去氣體反應物的係數和。
- 7 書寫平衡常數表示式時，若反應物中有固體或液體等純物質，由於其濃度為固定值，因此可予簡化而不列入式中。
- 8 利用平衡常數能判斷反應可進行的程度、預測反應進行方向及計算平衡時各物種的濃度。

- 9 平衡常數愈大的反應，其反應愈趨向於完全，亦即產率愈高。平衡常數的大小和反應速率的快慢並無直接的關係。

1-3 勒沙特列原理

- 10 比較反應商 (Q_c) 和平衡常數 (K_c) 間的關係，可以判斷反應是否處於平衡狀態。當 $Q_c < K_c$ 時，反應朝生成物進行； $Q_c > K_c$ 時，反應向反應物移動； $Q_c = K_c$ 時，系統處於平衡狀態。
- 11 利用勒沙特列原理可以預測化學平衡受外力介入後的移動方向，即當平衡系統受外加因素影響時，系統會朝抵消此一因素的方向移動。
- 12 改變溫度會影響平衡常數的大小，對於吸熱反應而言，其平衡常數隨溫度升高而增大，放熱反應則隨溫度升高而變小。
- 13 催化劑能增快反應速率，縮短反應達到平衡所需要的時間，但無法改變平衡常數。

1-4 溶解平衡

- 14 定溫下，難溶解鹽類形成溶解度平衡時，其溶度積常數 (K_{sp}) 等於溶液中各離子濃度的係數次方相乘。



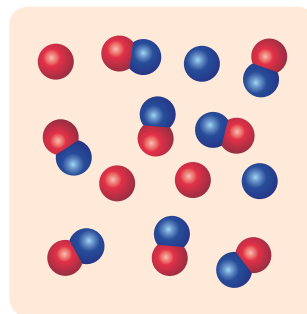
$$K_{sp} = [A^{y+}]^x[B^{x-}]^y$$

- 15 難溶解鹽類在含有與其相同離子溶液中的溶解度，必定小於其在純水中的溶解度，這種效應稱為同離子效應。

第一章 本章習題

一、單選題

- 1 含有 A 及 X 的系統中，其反應式如右： $A(g) + X(g) \rightleftharpoons AX(g)$ ，若此系統已達平衡如右圖，其中藍球及紅球分別代表 A 及 X，容器為 1 公升，1 顆球代表 1 mol 該物質，試問下列敘述何者正確？



- (A) 各粒子已靜止不再變化
(B) 平衡常數小於 1
(C) 平衡時 AX 氣體的分壓為 A 氣體的 4 倍
(D) [A] 和 [X] 兩者的初濃度相等
(E) 平衡時各物種的分壓仍在變動中
- 2 課文中曾提到密閉容器中，水的蒸發和水的解離兩種系統，試問平衡後下列比較何者正確？
(A) 一為動態一為靜態平衡
(B) 一為可逆一為不可逆反應
(C) 二者均為化學反應
(D) 溫度改變，二者的平衡狀態均會改變
(E) 一者巨觀不再變化一者微觀不再變化
- 3 反應 $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ 達到平衡後，反應容器中再充入含氧的同位素 ^{18}O 的氧氣，經過一段時間， ^{18}O 原子存在於下列何種物質中？
(A) O_2 (B) O_2 、 SO_2 (C) O_2 、 SO_3 (D) SO_2 、 SO_3 (E) O_2 、 SO_2 、 SO_3
- 4 定溫定容下，下列何種性質可同時判定 (甲)、(乙) 兩系統的反應皆已達到平衡狀態？
(N_2O_4 、NO 皆無色， NO_2 呈紅棕色)
(甲) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ (乙) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$
(A) 系統內總壓力不變
(B) 顏色深淺已不變化
(C) 總質量不變
(D) 各類原子總數維持不變
(E) 各物種的粒子數已維持不變

5 以哈柏法製氨的反應如右所示： $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

若於定溫定壓下達到平衡時，下列哪一項敘述是正確的？

- (A) 氨的生成速率與氨的分解速率皆趨近於零
- (B) 氮氣與氫氣反應成為氨的速率等於氨分解為氮氣與氫氣的速率
- (C) 氮氣與氫氣的分子總數等於氨的分子數
- (D) 氮氣、氫氣、氨氣的莫耳數比為 1 : 3 : 2
- (E) 3 克的氫氣與 1 克的氮氣完全反應，可生成 2 克的氨

6 下列反應為可逆反應：



若於 2 升的容器中分別裝入下列物質進行實驗，試問哪一種組合，系統無法達成平衡？

- (A) 10 莫耳的 CO_2 和 0.01 莫耳 NO
- (B) 0.1 莫耳的 CO_2 和 0.2 莫耳 NO
- (C) 0.4 莫耳的 CO 和 0.6 莫耳 NO_2
- (D) 0.1 莫耳的 CO 、0.2 莫耳 NO_2 和 0.3 莫耳 NO
- (E) 0.3 莫耳的 CO_2 和 0.5 莫耳 CO

7-8 為題組

六氟化硫製造成本低廉，廣泛用作輸電及配電設備中的絕緣氣體，可避免短路起火意外。但其最大缺點是加速地球暖化的威力驚人，助長暖化程度是二氧化碳的 23500 倍。

7 六氟化硫由硫和氟氣製得： $\text{S}_8(\text{s}) + 24\text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 8\text{SF}_6(\text{g})$ ，下列有關六氟化硫的敘述何者正確？

- (A) 上式的反應熱亦為其莫耳生成熱
- (B) 上式達平衡後為一勻相平衡
- (C) 上式的 $K_c = \frac{[\text{SF}_6]^8}{[\text{S}_8][\text{F}_2]^{24}}$
- (D) 上式逆反應的 $K'_c = \frac{[\text{F}_2]^{24}}{[\text{SF}_6]^8}$
- (E) 平衡系統中增加 S_8 可以增加產率

8 有關上列六氟化硫的反應中，其 K_p 和 K_c 的關係下列何者正確？

(A) $K_c = \frac{25}{8} K_p$

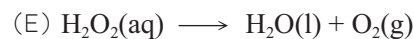
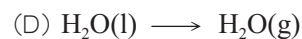
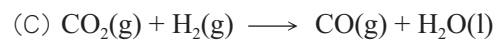
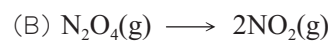
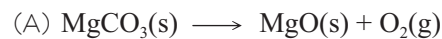
(B) $K_c = K_p \times \left(\frac{1}{RT}\right)$

(C) $K_c = K_p \times \left(\frac{1}{RT}\right)^{17}$

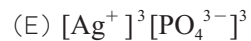
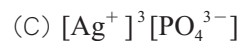
(D) $K_c = K_p \times (RT)^{16}$

(E) $K_p = K_c \times (RT)^{-17}$

9 下列反應系統中，何者屬於勻相平衡系統？



10 下列有關 Ag_3PO_4 溶於水中後，其離子積表示法的書寫何者正確？



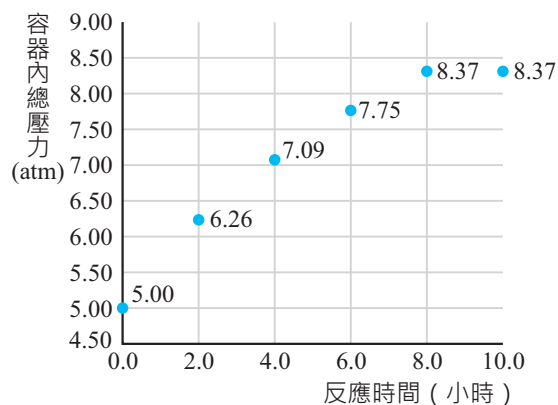
二、多選題

- 1 在 60 °C 時，於固定體積的密閉容器內，置入 A 和 B 兩種氣體反應物後，會生成一氣體產物 C，下表為 A、B 和 C 的濃度與反應時間的關係，試問下列敘述哪些正確？

濃度 (M) 時間 (秒)	A	B	C
0	1.60	1.40	0.00
10	1.40	1.00	0.20
20	1.24	0.68	0.36
30	1.22	0.64	0.38
40	1.20	0.60	0.40
50	1.20	0.60	0.40
60	1.20	0.60	0.40

- (A) 其反應式為： $2A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons C(g)$ (B) $K_c = 0.93$
- (C) $K_p = \frac{P_c}{P_A P_B^2}$ (D) $K_p = K_c (RT)^{-2}$
- (E) 增大容器體積，平衡會往生成物方向移動
- 2 若某氣體的化學反應： $aA(s) + bB(g) \rightleftharpoons cC(g) + dD(g) + \text{熱量}$ ，其平衡常數可用 K_c 與 K_p 表示，則下列關於此化學反應與其平衡常數的敘述，哪些正確？
- (A) 當 $a + b = c + d$ 時， $K_c = K_p$
- (B) 反應溫度升高， K_c 、 K_p 均變小
- (C) $K_p = K_c (RT)^{c+d-b}$
- (D) 添加催化劑無法改變 K_c
- (E) 反應達到平衡時，正反應與逆反應的反應速率皆等於零

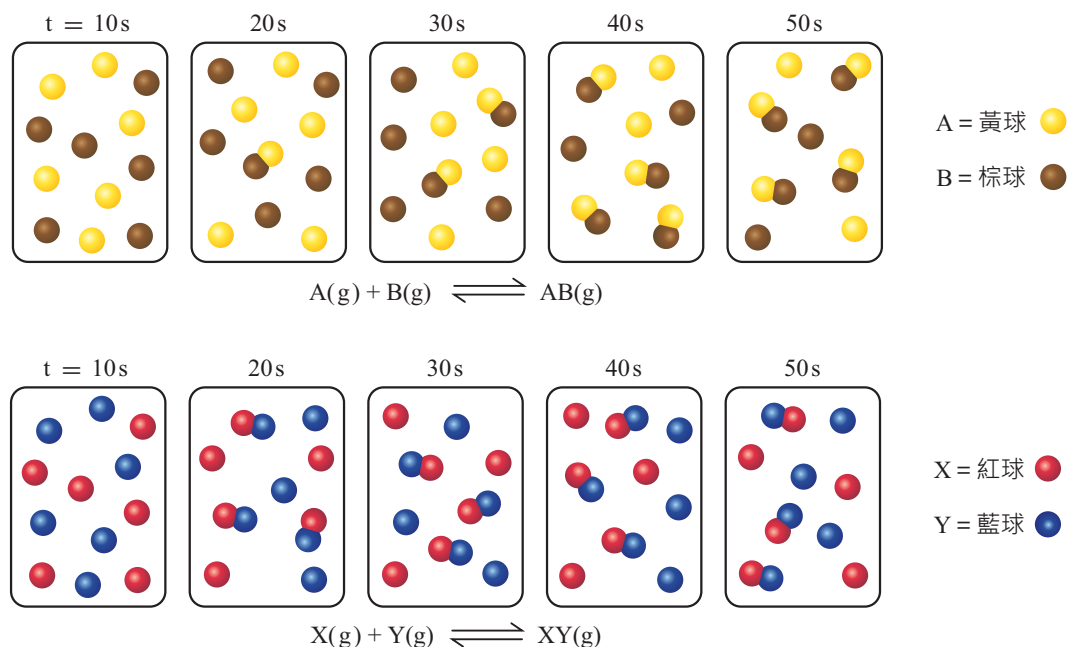
- 3 將固態碳與氣態二氧化碳在 1.0 升的密閉容器中加熱至 1160 K，可形成一氧化碳。在反應過程中每兩小時測量系統總壓力，如右圖。反應式如右： $\text{C(s)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO(g)}$ 當反應達成平衡時，仍有固態碳殘留於容器中。假設 CO_2 及 CO 均為理想氣體，根據上述資料，則下列敘述哪些正確？



- (A) 反應達成平衡時， CO_2 與 CO 的莫耳數比為 1 : 2
 (B) 反應達成平衡時， CO_2 與 CO 的總莫耳數 為 0.088 莫耳
 (C) 反應達成平衡時， CO 的分壓為 6.74 atm
 (D) 此反應的平衡常數 K_p 約為 27.9
 (E) 若平衡時在容器中注入 0.0200 莫耳 CO_2 ，當反應達成平衡後， K_p 會變大
- 4 氟化鉛 (PbF_2) 鉻酸鉛 (PbCrO_4) 均為難溶於水的化合物，其溶度積 (K_{sp}) 分別為 3.2×10^{-8} 、 1.7×10^{-14} 。若取過量的 PbF_2 固體，加入水中形成飽和溶液，並有剩餘未溶解的 PbF_2 固體。試問加入下列哪些物質於此溶液中，能減少 PbF_2 的溶解度？
 (A) $\text{KCrO}_4\text{(aq)}$ (B) $\text{NaNO}_3\text{(aq)}$ (C) $\text{Pb(NO}_3)_2\text{(aq)}$ (D) NaF(aq) (E) $\text{PbF}_2\text{(s)}$
- 5 已知 AgCl 在 0.10 M AgNO_3 中的溶解度為 1.6×10^{-9} M，而 $\text{Ag(NH}_3)_2^+$ 的解離平衡常數為 4.0×10^{-8} M，下列敘述哪些正確？
 (A) AgCl 的 K_{sp} 等於 1.6×10^{-10}
 (B) AgCl 在純水中的溶解度為 1.3×10^{-5}
 (C) $\text{Ag(NH}_3)_2^+$ 的形成平衡常數為 $\frac{1}{4.0 \times 10^{-8}}$
 (D) AgCl 在 1.0 M $\text{NH}_3\text{(aq)}$ 中的溶解度為 0.056 M
 (E) 在 (D) 選項中， AgCl 在 1.0 M $\text{NH}_3\text{(aq)}$ 中的溶解度較 AgCl 於純水中的溶解度大，此現象是同離子效應的結果

三、混合題

在 25 °C 時，使用定格快照，在每隔 10 秒鐘，記錄兩個系統的反應情形，請依下圖回答下列問題（圖中一個粒子代表 1 mol，容器的體積均 1 L）。



- 1 上圖所示的兩個系統，有關是否達到平衡的敘述，下列何者正確？

(A) 兩系統均未平衡

(B) 僅一系統已達平衡

(C) 含 AB 分子的系統於 20 s 時已平衡

(D) 含 XY 分子的系統於 20 s 時已平衡

(E) 含 AB 分子的系統於 30 s 時已平衡
- 2 有關上圖兩個系統的敘述，下列哪些正確？

(A) 含 AB 系統的平衡常數較大

(B) 含 XY 系統的平衡常數小於 1

(C) 平衡時 [A] = 3 M

(D) 含 AB 系統的 $K_p = K_c$ (RT)

(E) 平衡時 [X] = [Y]
- 3 兩密閉系統中，試畫一張反應速率較快的系統，60 s 的速照圖？
- 4 試計算含 XY 分子的系統，在 25 °C 時其平衡常數 K_c 為多少？

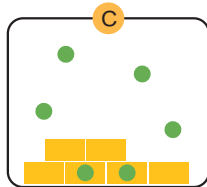
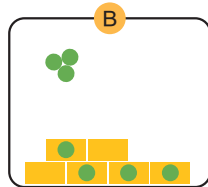
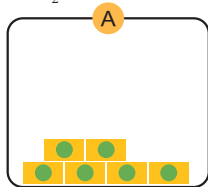
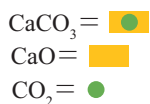


閱讀探究題

俊明老師教完有關化學平衡、物質的狀態等章節後，想測試學生是否已能掌握其中異相平衡的精髓？特別出了下列試題加以檢測：

請同學利用簡單的圖例代表物質的粒子，以描述碳酸鈣固體在一固定體積的真空容器中加熱分解，生成二氧化碳的情形，例如：以內有圓型的長方形代表 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ ；長方形的框框為 $\text{CaO}(\text{s})$ ；圓形為 $\text{CO}_2(\text{g})$ 。試畫出反應前、加熱中及加熱至定溫並達成平衡時，各類粒子的瞬間分布圖像（假設容器中粒子的大小、多寡不影響容器的空間）。

俊明老師將美華的答案顯示如下：



➡ 圖 美華的作答情形。圖中顯示定量的碳酸鈣在定容的密閉容器中，加熱分解過程的示意圖：**A** 為加熱前；**B** 為加熱中；**C** 為加熱後在定溫下已達平衡

請依據上列資訊，回答下列問題：

- 1 老師評定美華的作答圖形中有一張不合理？請問是哪一張，並說明有哪二處不合理。
- 2 在溫度、壓力不變時，若系統已達平衡，並再經過一段很長的時間後，請依據美華經老師訂正後的畫法，畫出一張平衡後各類粒子的分布圖像。
- 3 在壓力不變時，將平衡系統的溫度下降並達平衡後，請畫出一張平衡後各類粒子的分布圖像，以顯示降溫後其平衡狀態的改變情形。
- 4 在同溫同壓下將系統的體積減少一半並達平衡後，請畫出一張平衡後各類粒子的分布圖像，以顯示體積改變後，其平衡狀態的改變情形。
- 5 若老師的題目改變為在開放系統中進行，請試畫出一張實驗停止後，各類粒子的可能分布圖像。

王小明進行下列實驗，其步驟及結果如下：

- (1) 稱取氯化亞鈷晶體約 0.6 克，配成 5 mL 的異丙醇溶液 (isopropyl alcohol, ipa)，其濃度約為 0.5 M，呈藍色。
- (2) 取三支試管分別編號 1、2、3，各加入 1 mL 上述溶液，如圖 A，用滴管逐滴加入蒸餾水並搖盪均勻，溶液的顏色由藍轉為粉紅色，如圖 B，便停止滴入蒸餾水。
- (3) 用滴管將濃鹽酸逐滴加入 1 號試管中，顏色由粉紅轉為藍色，即停止滴入濃鹽酸。(圖 C)
- (4) 將圖 B 的 2 號試管置入盛熱水的燒杯中呈現藍色，若再置入冰水中又變回粉紅色。

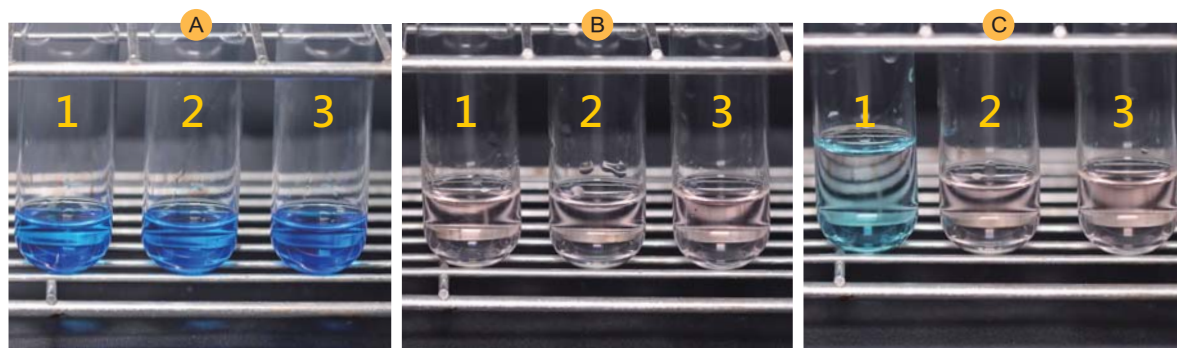


圖 氯化亞鈷溶液的顏色變化：A 藍色的氯化亞鈷異丙醇溶液；B 各試管逐滴加入水後呈現粉紅色；C 1 號試管加入濃鹽酸後變回藍色

請依據上列資訊，回答下列問題：

- 6 本系統呈現藍色及粉紅色的物質分別為 $[\text{CoCl}_4]^{2-}(\text{ipa})$ 和 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{ipa})$ ，試寫出其熱化學反應式。
- 7 本實驗的溶劑為何者？
- 8 寫出其平衡常數表示式。
- 9 試依第 6 題的反應式及勒沙特列原理，解釋圖中的顏色變化情形。