

化學平衡

1 - 1 化學平衡

1 - 2 平衡常數

1 - 3 勒沙特列原理

▶ 實驗 1 平衡常數的測定

▶ 實驗 2 勒沙特列原理：二氧化氮雙聚反應

龍騰文化

肯定自己 ▶ 肯定不同

1 - 1 化學平衡

1 - 1.1 可逆反應

1 - 1.2 動態平衡

龍騰文化

肯定自己 ▶ 肯定不同



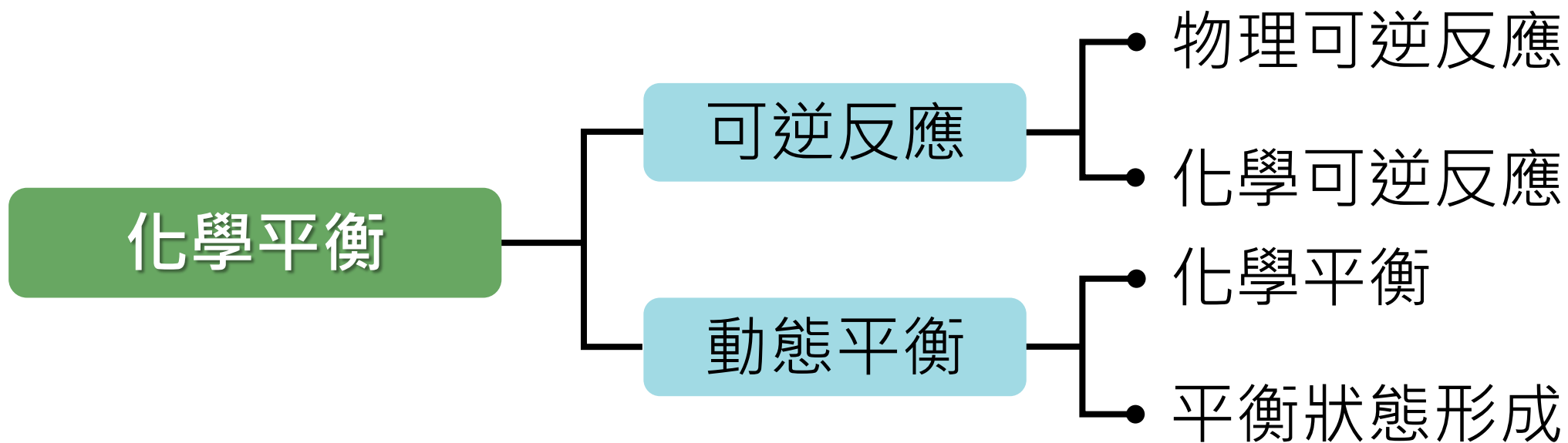
龍騰文化

化學平衡

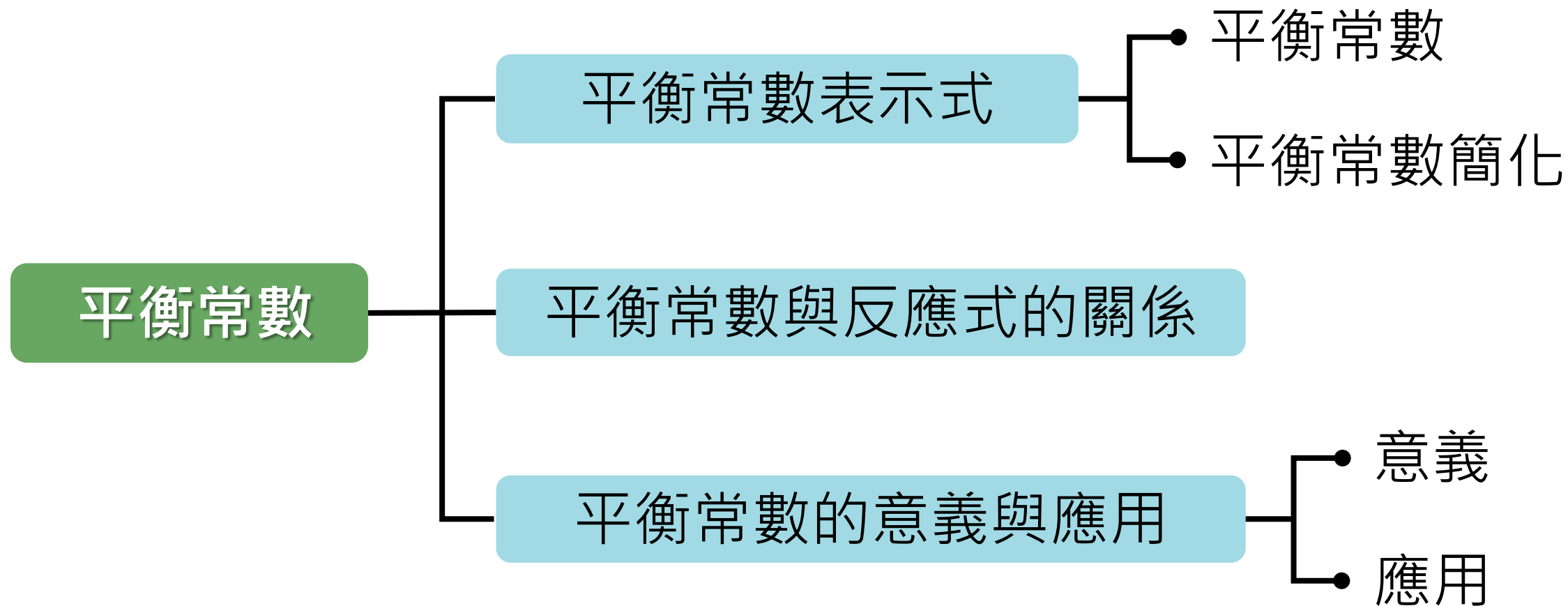
SUPER 講義

1-1 化學平衡

學習概念圖



學習概念圖



學習概念圖

勒沙特列原理

勒沙特列原理

濃度對平衡的影響

- 增加反應物
- 減少反應物
- 加水
- 加固體

壓力對平衡的影響

- 增加壓力
- 降低壓力
- 係數和相等

溫度對平衡的影響

- 升溫
- 降溫

勒沙特列原理的應用

- 催化劑
- 哈柏法製氨



1-1 ▶ 化學平衡

1-1.1 可逆反應

一、可逆反應與不可逆反應

反應類型	可逆反應	不可逆反應
巨觀現象	反應物可以變成生成物，生成物也可以反向變回原來的反應物	只能單方向反應，一般定義為由反應物變成生成物
微觀解釋	在相同的反應條件下，正反應和逆反應可同時發生	在相同的反應條件下，反應只能朝單一方向進行，正反應和逆反應無法同時發生



1-1 ▶ 化學平衡

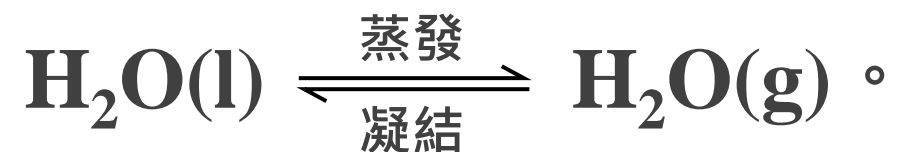
反應類型	可逆反應	不可逆反應
反應式表示法	以雙箭號「 \rightleftharpoons 」表示： 反應物 \rightleftharpoons 生成物	以單箭號「 \rightarrow 」表示： 反應物 \rightarrow 生成物
例子	<p>(1) 物理可逆反應： 水可蒸發為水蒸氣，水蒸氣也可凝結成水，$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \xrightleftharpoons[\text{凝結}]{\text{蒸發}} \text{H}_2\text{O}(\text{g})$</p> <p>(2) 化學可逆反應： 四氧化二氮的分解反應， $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$</p>	甲烷與氧氣燃燒後生成二氧化碳和水，但二氧化碳和水無法變回甲烷



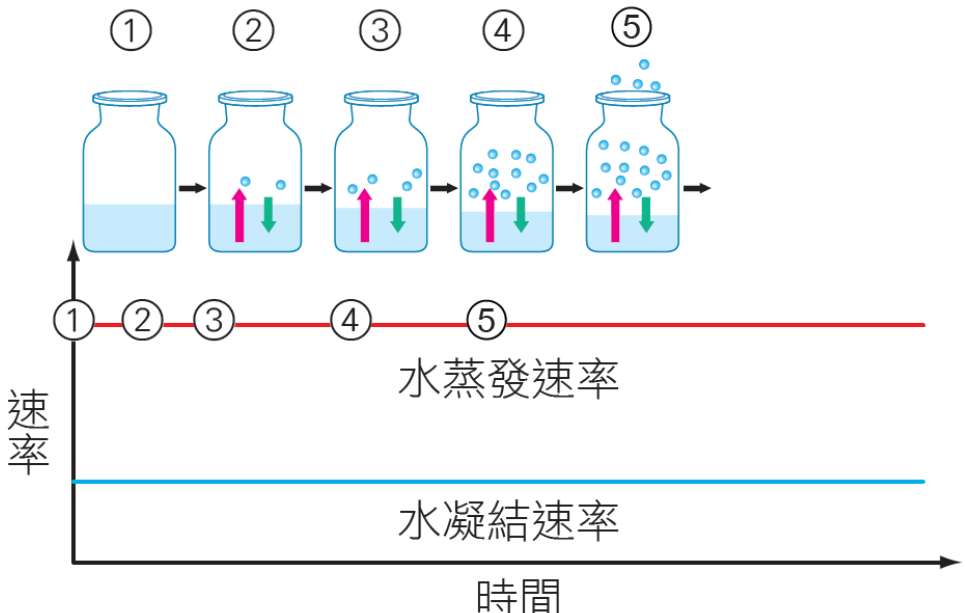
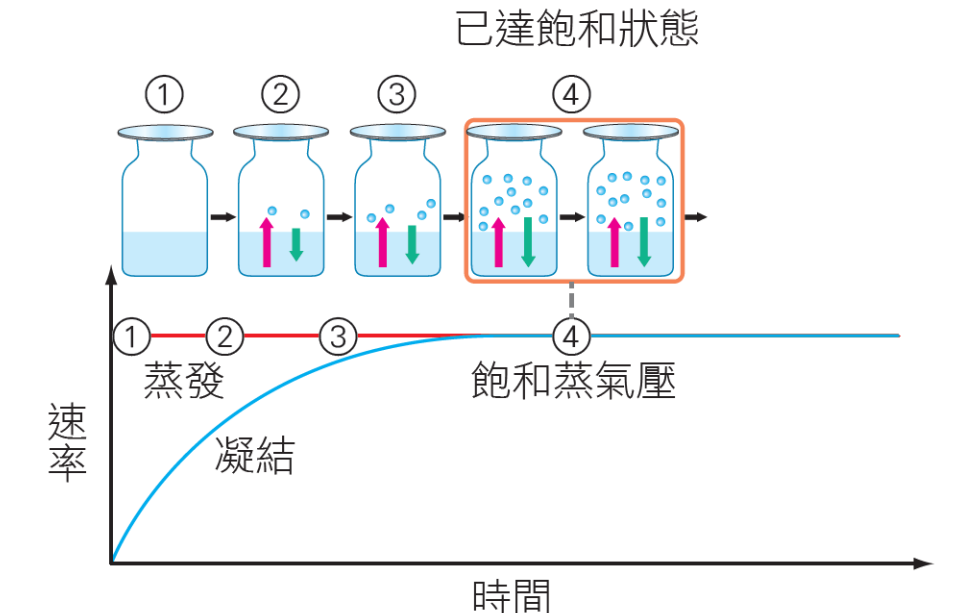
1-1 ▶ 化學平衡

二、物理可逆反應的實驗與現象

定溫下，取甲、乙二個廣口瓶並裝入等量的水，將二者同時靜置一段時間後，瓶中發生的物理變化為



1-1 ▶ 化學平衡

廣口瓶代號	甲 (沒蓋子)	乙 (有蓋子)
巨觀現象	水量明顯減少	水量無明顯變化
微觀解釋	水的蒸發速率 (正反應) 仍大於水蒸氣的凝結速率 (逆反應)	水的蒸發速率 (正反應) 等於水蒸氣的凝結速率 (逆反應)
示意圖	 <p>① ② ③ ④ ⑤</p> <p>速率</p> <p>水蒸發速率</p> <p>水凝結速率</p> <p>時間</p>	 <p>已達飽和狀態</p> <p>① ② ③ ④</p> <p>速率</p> <p>蒸發</p> <p>凝結</p> <p>飽和蒸氣壓</p> <p>時間</p>



小提醒

1. 定溫下，當水的蒸發速率等於水蒸氣的凝結速率，則達到平衡狀態，此時的蒸氣壓稱為水的飽和蒸氣壓。
2. 溶解平衡（物理平衡）：

例 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) \xrightleftharpoons[\text{結晶}]{\text{溶解}} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq})$ ，定溫下，葡萄糖固體溶解速率和葡萄糖水溶液結晶速率達平衡時，溶解度為定值。（溶液為飽和溶液）



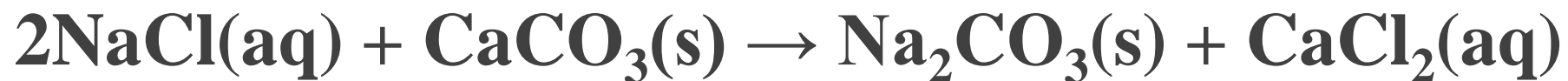
1-1 ▶ 化學平衡

三、化學可逆反應

1. 概念提出者：法國化學家柏瑟列（西元 1798）。

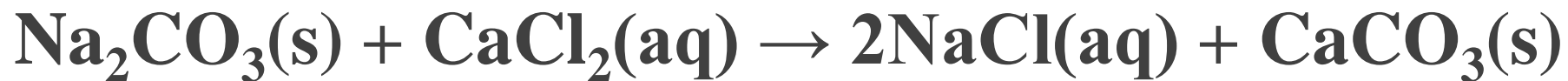
2. 概念提出的背景

(1) 埃及納特隆湖中的反應：湖內鹽水與石灰石接觸，可形成碳酸鈉結晶。



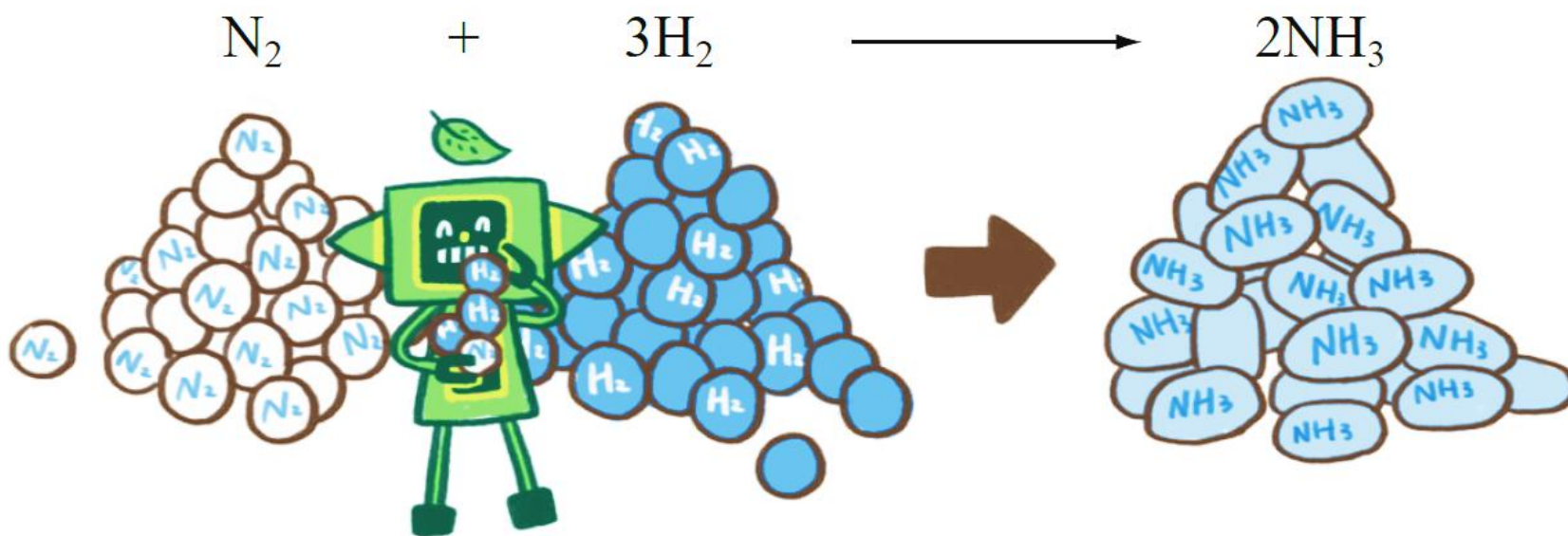
 1-1 ▶ 化學平衡

(2) 當時熟知的化學反應為：

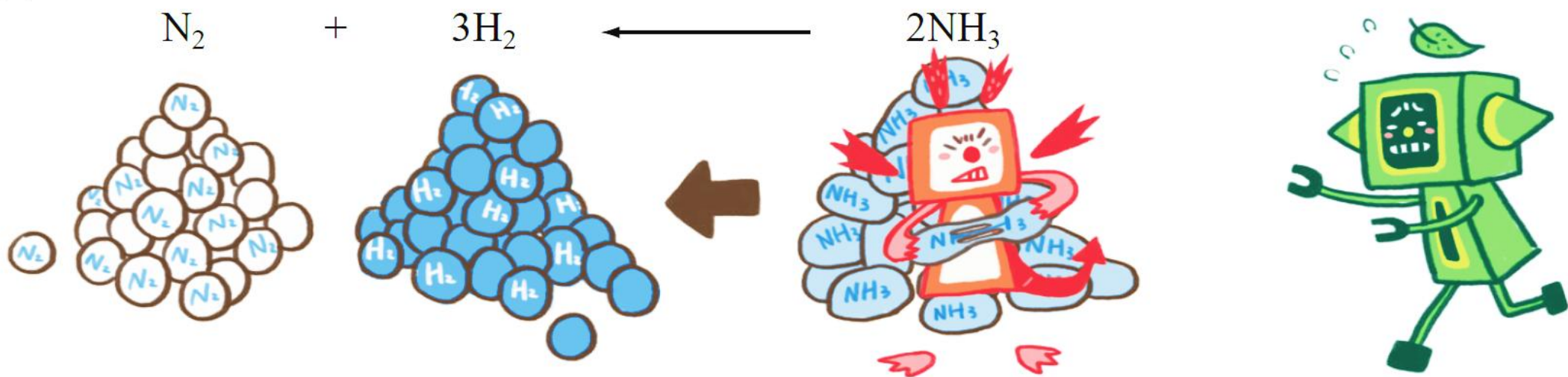


(3) 觀察結果：(1) 和 (2) 為反應進行方向相反的化學反應。

(a) 正反應：機器人BaBa 將 H_2 和 N_2 組合成 NH_3



(b)逆反應：火怪 SrSr 將 NH_3 拆解成 H_2 和 N_2



(c)當 BaBa 的組合速率和 SrSr 的拆解速率一樣時， H_2 、 N_2 和 NH_3 的數量會維持一定，反應即達平衡

組合速率

=

拆解速率



==



反應達平衡

▲圖：可逆反應的正反應與逆反應會同時進行，且無論反應由任一端開始，因達平衡時，正、逆反應的速率會一樣快，故最後反應物與生成物的濃度必為定值。



1-1 ▶ 化學平衡

3. 重要結論

- (1) 提出可逆反應的概念：發生化學可逆反應時，正、逆反應同時發生。
- (2) 化學可逆反應通常會因為改變反應條件，則反應方向隨之改變。



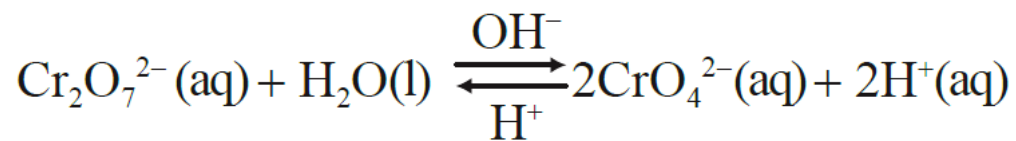
1-1 ▶ 化學平衡

4. 化學可逆反應的實例

- (1) 鉻酸根與二鉻酸根的轉換，如圖 (a) 所示。
- (2) 酚酞的變色，如圖 (b) 所示。

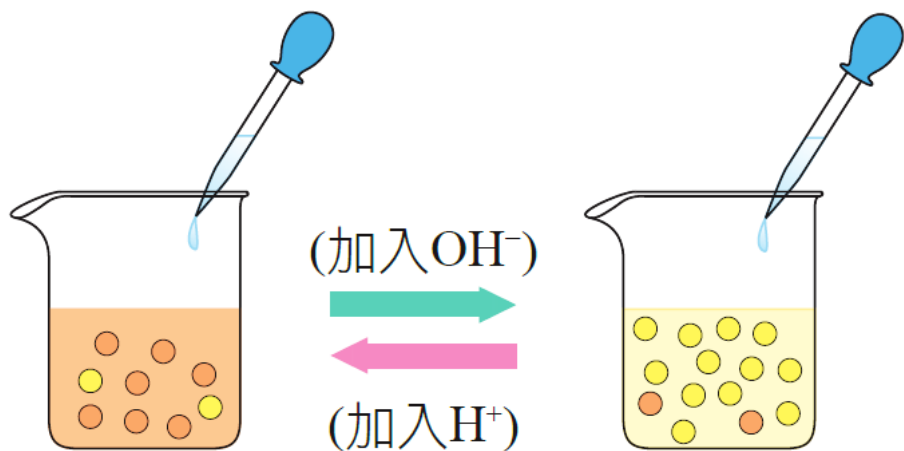
5. 通常會因為改變反應條件而改變反應方向。如：上述二個反應，改變溶液的酸鹼值使反應方向改變，溶液顏色因此產生變化。

(a) 二鉻酸根與鉻酸根的可逆反應

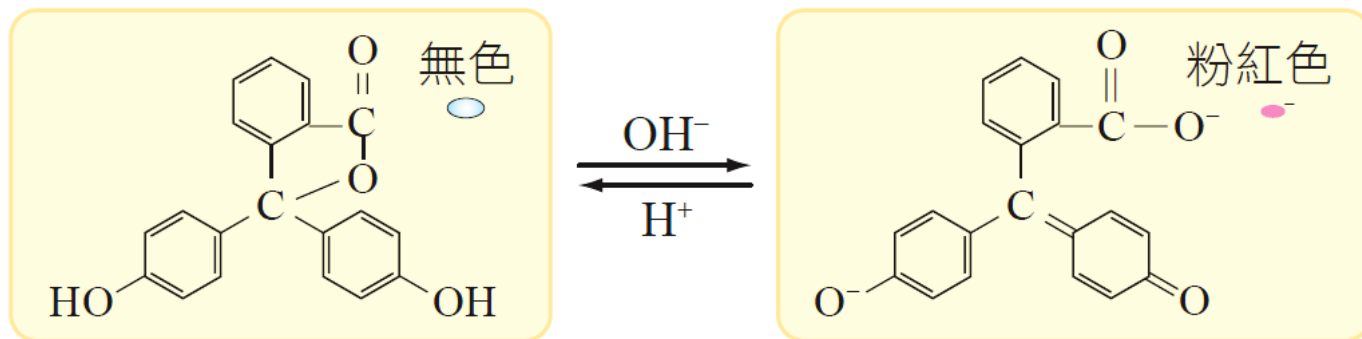


● $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

● CrO_4^{2-}

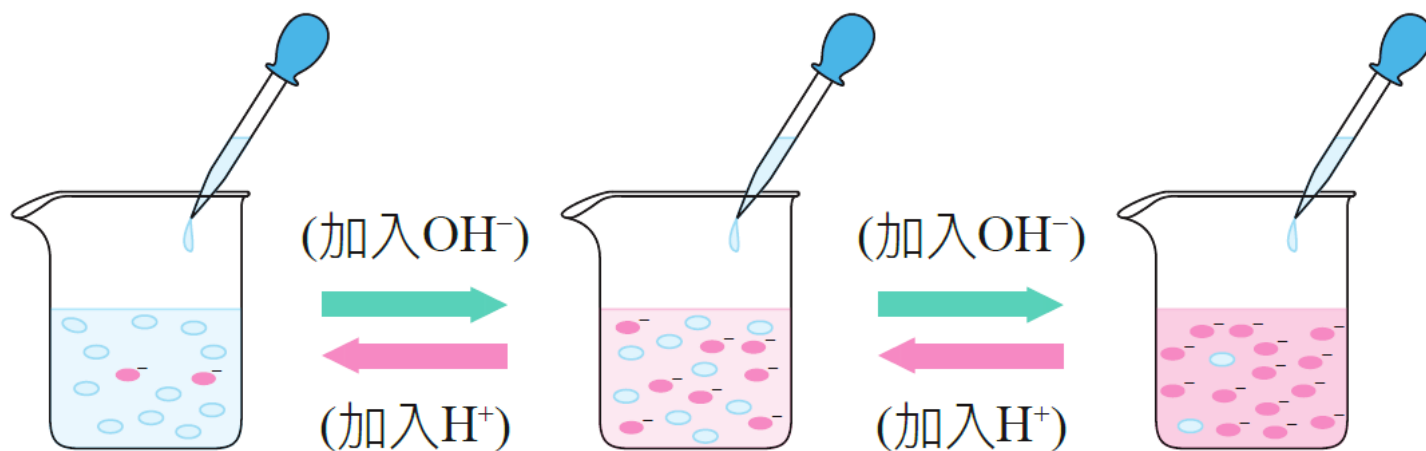


(b) 酚酞的可逆反應



(pH < 8.2)

(pH > 10.0)





核心知識

反應為可逆反應時：

1. 正、逆反應皆會發生。
2. 反應物與生成物最後達平衡狀態時會同時存在，任一物質濃度不會為零。



1-1 ▶ 化學平衡

四、可逆反應為什麼發生？

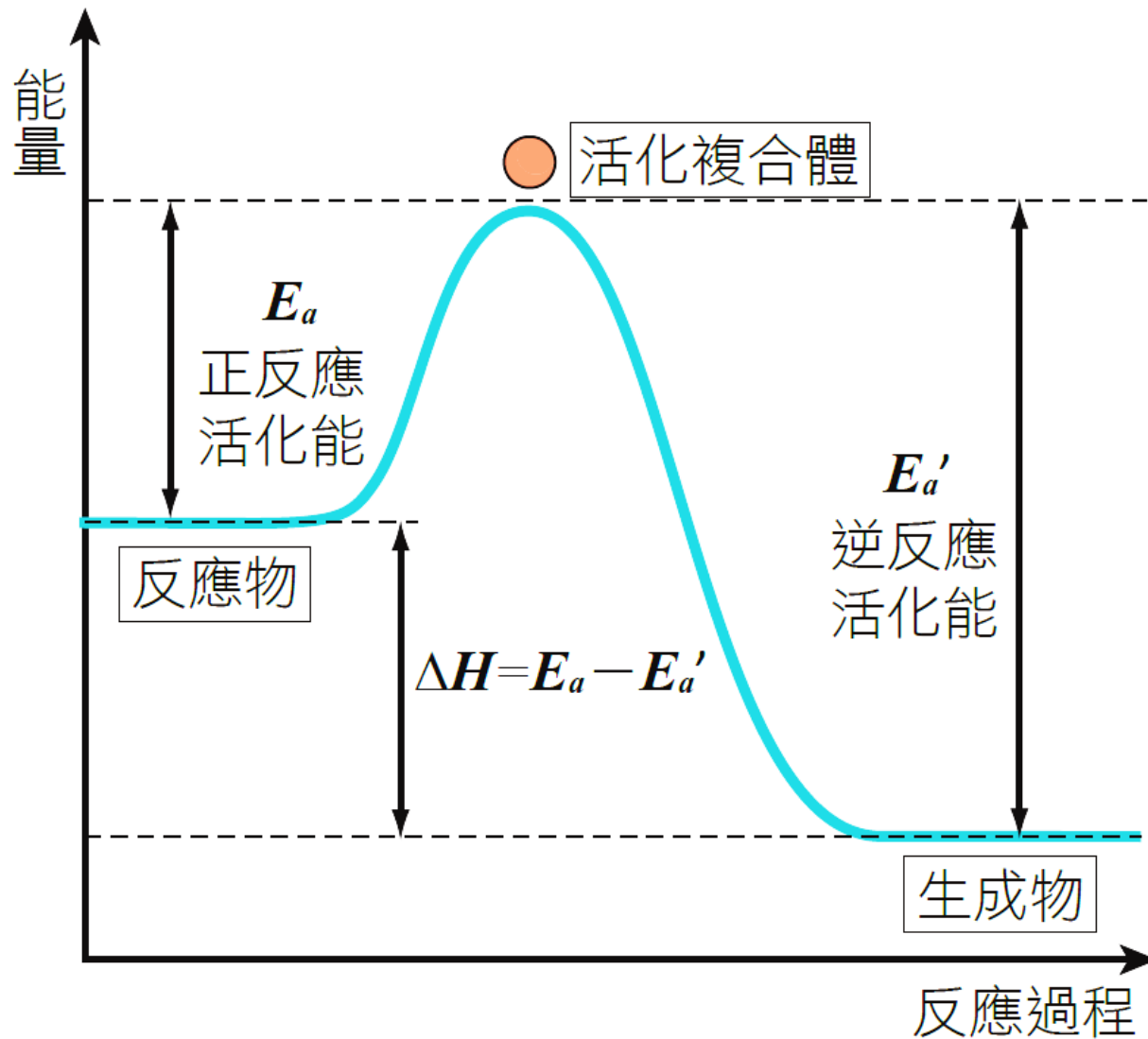
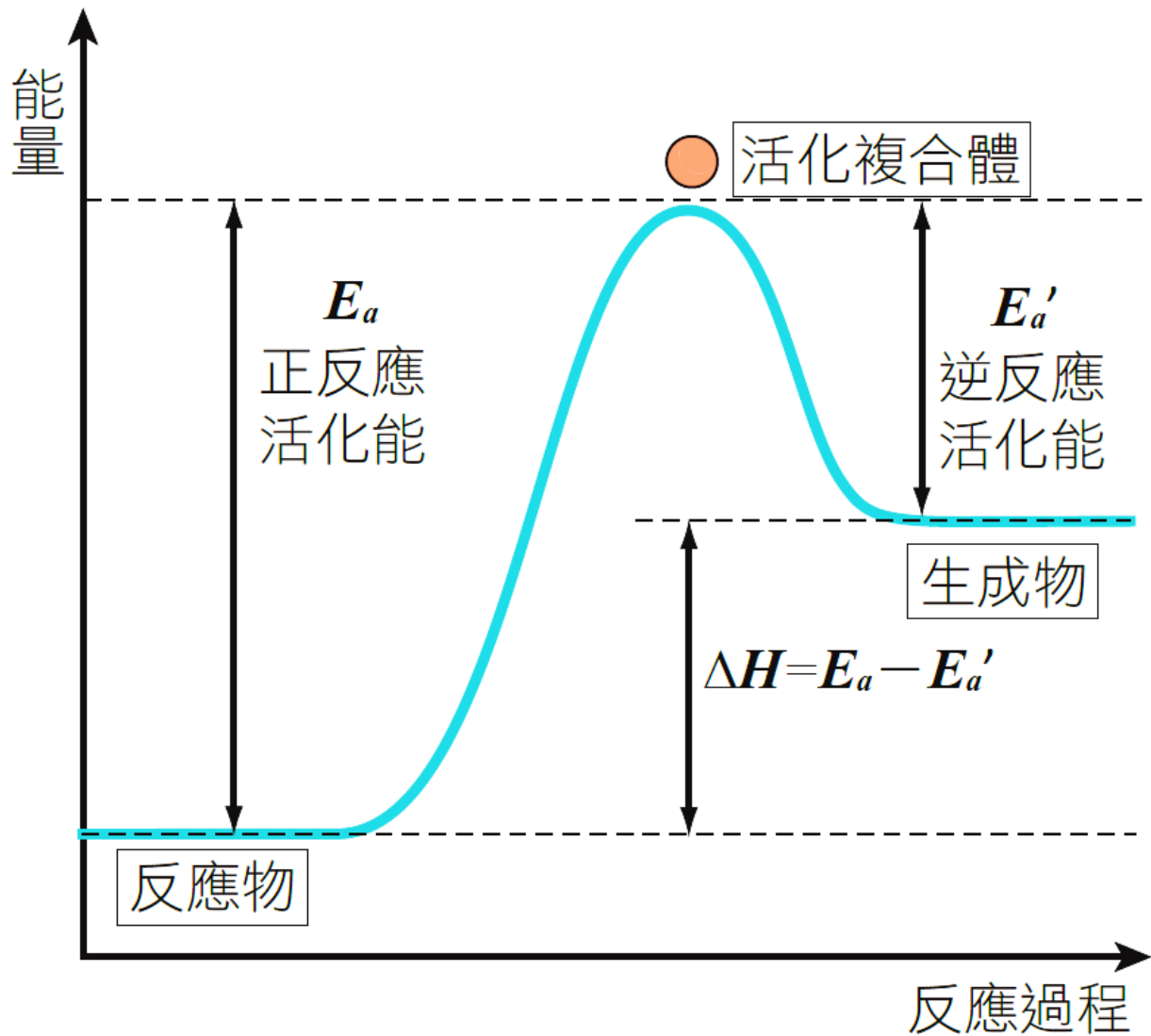
1. 活化能為活化複合體與反應物或生成物之間的能量差，活化能愈高，反應速率愈慢。
2. 活化能是一種能量障礙，粒子的能量需超越活化能才能形成有效碰撞，可分為正反應活化能與逆反應活化能二種。

(詳見選修化學(II)) **延伸補充**



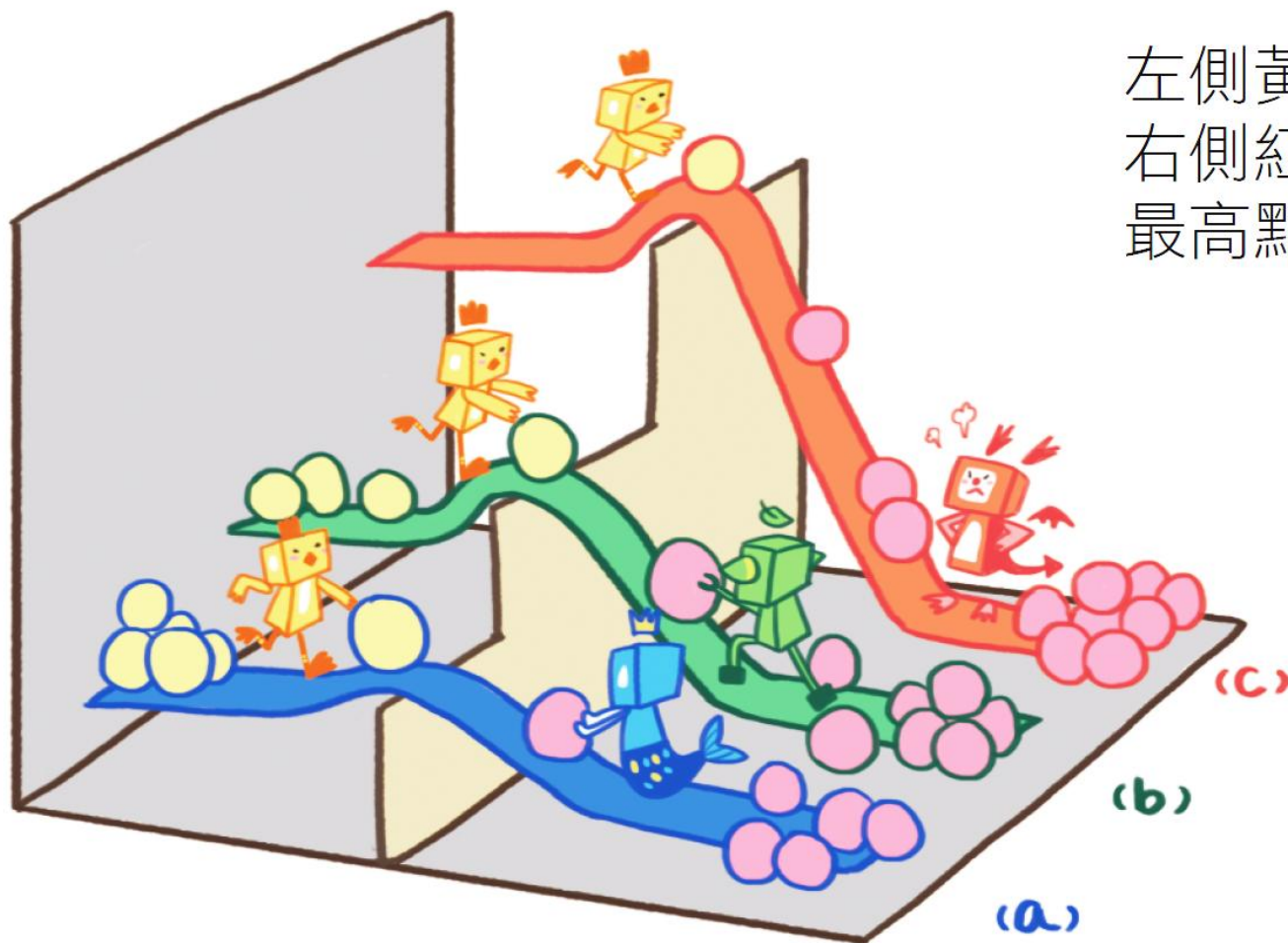
1-1 ▶ 化學平衡

- (1) 正反應活化能：活化複合體與反應物的能量差
(以 E_a 表示)。
- (2) 逆反應活化能：活化複合體與生成物的能量差
(以 E_a' 表示)。



1-1 ▶ 化學平衡

3. 以活化能解釋可逆與不可逆反應的差異。



左側黃球：反應物

右側紅球：生成物

最高點的黃球：活化複合體



1-1 ▶ 化學平衡

圖形說明

- (1) 圖 (a)：正、逆反應活化能都很低，因此正、逆反應皆容易進行，應為可逆反應。
- (2) 圖 (b)：逆反應的活化能較正反應的活化能大一些的化學反應，相較於 (a)，生成物變回反應物的比例下降了，但仍為可逆反應。
- (3) 圖 (c)：逆反應的活化能遠大於正反應活化能，正反應進行的趨勢遠高於逆反應，所以逆反應發生的傾向很小，應為不可逆反應。



小提醒

1. 可逆反應（亦為不完全反應）：達平衡狀態時，反應物與生成物應同時共存於系統中，二者的量不再變化，大部分的反應屬於此類。
2. 不可逆反應（亦為完全反應）：因反應只能以單一方向進行，故會有一種以上的反應物被完全消耗（限量試劑）。



範例

1

可逆反應

延伸概念題

有關可逆反應的特性，下列敘述哪些正確？

- (A) 所有化學反應皆為可逆反應
- (B) 可逆反應以 \rightleftharpoons 表示
- (C) 可逆反應的逆反應活化能較不可逆反應的逆反應活化能低
- (D) 可逆反應最終反應物會全部耗盡
- (E) 可逆反應進行到某一程度後，反應物與生成物的量不會再有變化。



解析

解 (B)(C)(E)

有關可逆反應的特性，下列敘述哪些正確？

(A) 所有化學反應皆為可逆反應

(B) 可逆反應以 \rightleftharpoons 表示

(C) 可逆反應的逆反應活化能較不可逆反應的逆反應活化能低

(D) 可逆反應最終反應物會全部耗盡

(E) 可逆反應進行到某一程度後，反應物與生成物的量不會再有變化。



解析

解 (B)(C)(E)

(A) 所有化學反應皆為可逆反應

→ 化學反應不一定為可逆反應，也可能為不可逆反應

(D) 可逆反應最終反應物會全部耗盡

(E) 可逆反應進行到某一程度後，反應物與生成物的量不會再有變化。

→ 可逆反應達平衡狀態時，反應物與生成物會同時共存，二者的量不再變化。



類題 1

下列何者為可逆反應？

(A) 碳酸鈣遇酸生成二氧化碳

(B) 於飽和糖水中加入糖

(C) 原子彈爆炸

(D) 光合作用

(E) 酒精燃燒。



解析 解 (B)

下列何者為可逆反應？

(A) 碳酸鈣遇酸生成二氧化碳

(B) 於飽和糖水中加入糖

(C) 原子彈爆炸

(D) 光合作用

(E) 酒精燃燒。

(A)(C)(D)(E) 的反應皆無法進行逆反應，皆為不可逆反應。



1-1 ▶ 化學平衡

1-1.2 動態平衡

一、化學平衡

1. 定義：定溫的密閉系統中，化學反應若為可逆反應，正、逆反應速率相等時的狀態。



1-1 ▶ 化學平衡

2. 特性

- (1) 是一種動態平衡：以微觀的角度思考此可逆的化學反應，正、逆反應仍持續進行，只是此時正、逆反應速率相等。
- (2) 系統中各物質的巨觀性質（如濃度、分壓、顏色、體積）維持定值，不隨時間而變。



小提醒

達成平衡的三大必要條件為定溫、密閉系統、可逆反應的正、逆反應速率相等。



1-1 ▶ 化學平衡

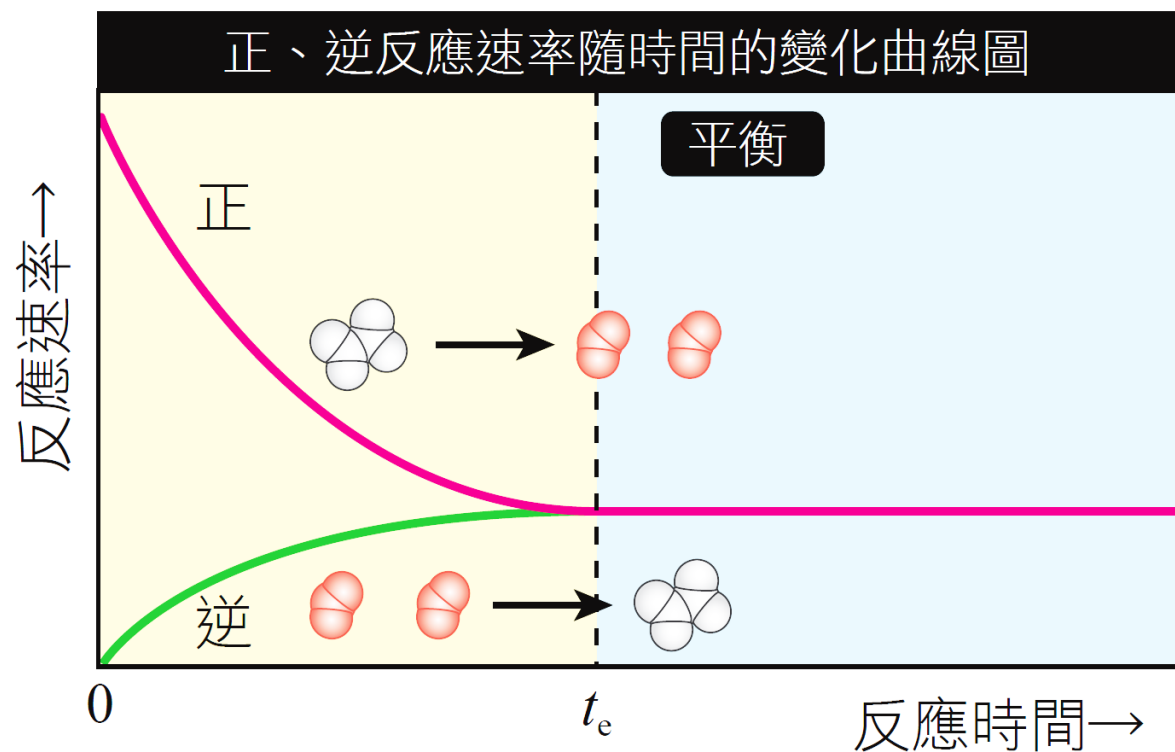
3. 實例：定溫下，在密閉容器中充入 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 。

(1) 化學反應式： $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ (無色) \rightleftharpoons $2\text{NO}_2(\text{g})$ (紅棕色)。

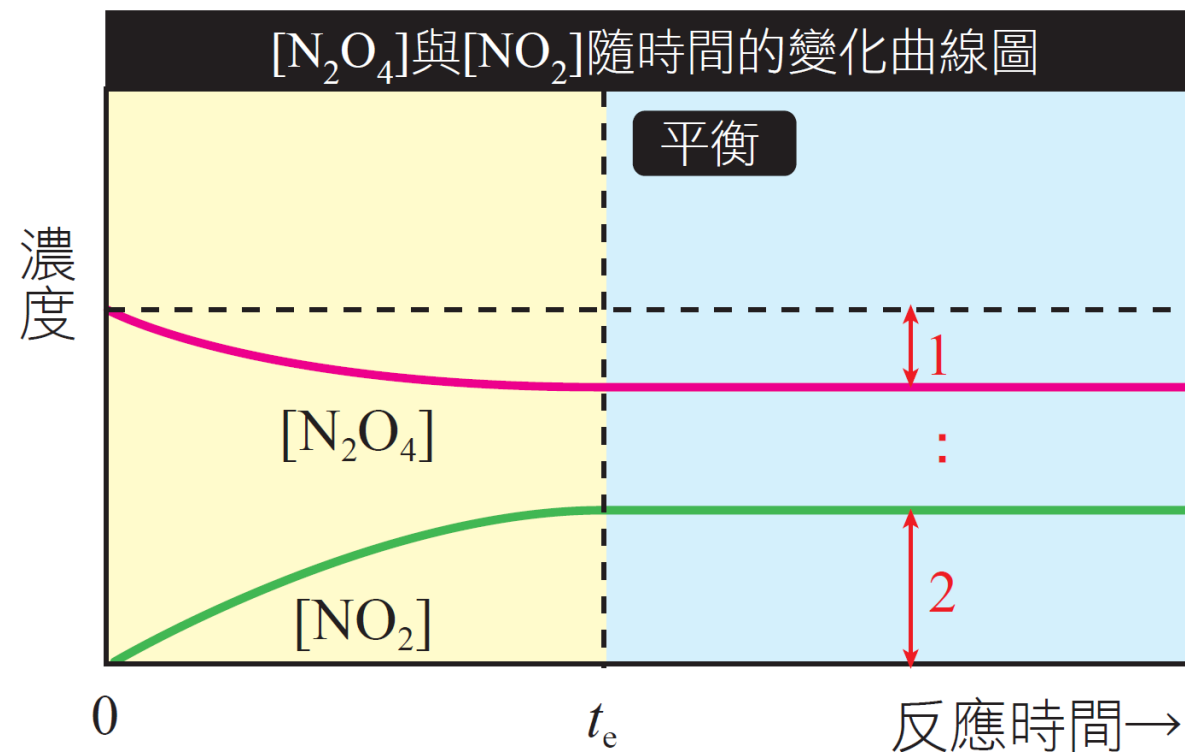
(2) 關係圖形： t_e (達到化學平衡時間)

1-1 ▶ 化學平衡

反應速率與反應時間關係圖 (動態平衡、微觀角度)



濃度與反應時間關係圖 (巨觀性質)





1-1 ▶ 化學平衡

反應速率與反應時間關係圖 (動態平衡、微觀角度)

1. 反應時間 $0 \sim t_e$:
 - (1) 反應物 N_2O_4 的濃度逐漸減少，故正反應速率逐漸變慢。
 - (2) 生成物 NO_2 的濃度逐漸增加，逆反應速率逐漸變快。
2. 反應時間 $t_e \sim$:
達到化學平衡，正、逆反應速率相等。

濃度與反應時間關係圖 (巨觀性質)

1. 反應時間 $0 \sim t_e$:
 $[\text{N}_2\text{O}_4]$ 逐漸下降， $[\text{NO}_2]$ 逐漸上升。
2. 反應時間 $t_e \sim$:
 $[\text{N}_2\text{O}_4]$ 、 $[\text{NO}_2]$ 的濃度不再改變，反應物的消耗量與生成物的生成量等於反應式的係數比
 $\Rightarrow -\Delta[\text{N}_2\text{O}_4] : \Delta[\text{NO}_2] = 1 : 2$ 。



1-1 ▶ 化學平衡

4. 係數比指的是反應過程中物質的相對變化量：亦即用去一個 N_2O_4 分子可以生成二個 NO_2 分子，並不是平衡時各物質的濃度比。



1-1 ▶ 化學平衡

5. 某些巨觀性質無法當成判斷是否達成平衡狀態的依據。例
總質量、總壓（化學反應式兩側氣體係數和相等時，如下
方例子）



初始 2 2 0 ← 總壓為 4 atm

$-x$ $-x$ $+2x$

平衡 2 - x 2 - x $2x$ ← 總壓仍為 4 atm



範例

2

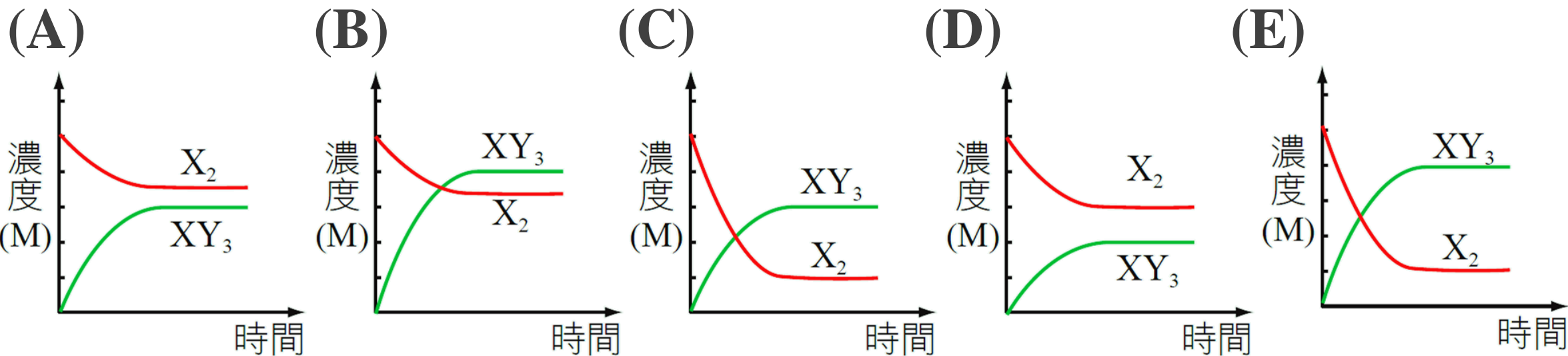
化學平衡的特性

配合課本例 1-1

在一密閉容器內，等莫耳的 X_2 和 Y_2 進行下列反應：



在此過程中， X_2 和 XY_3 的濃度隨時間變化的情形？





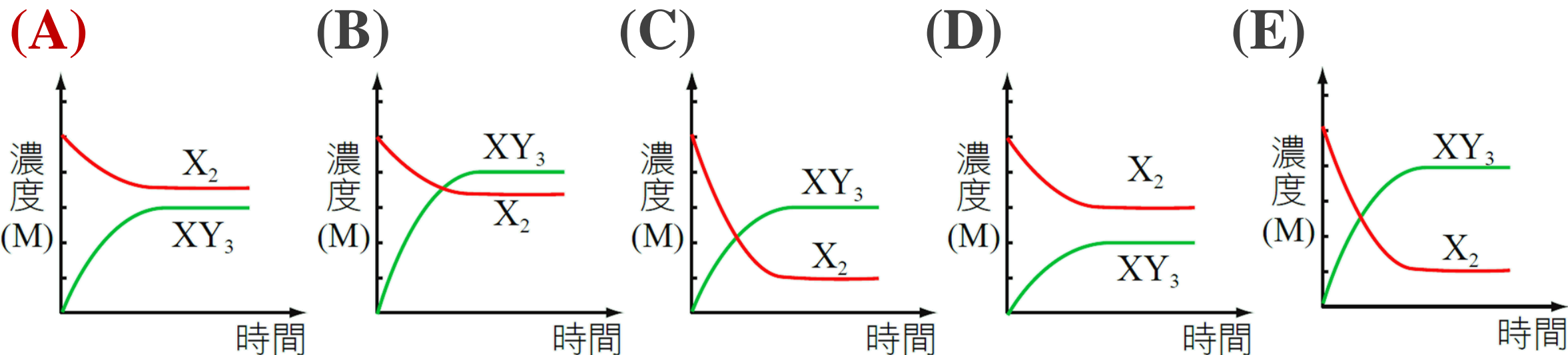
解析

解 (A)

在一密閉容器內，等莫耳的 X_2 和 Y_2 進行下列反應：



在此過程中， X_2 和 XY_3 的濃度隨時間變化的情形？





解析

解 (A)

反應向右進行， $[X_2]$ 、 $[Y_2]$ 濃度漸減， $[XY_3]$ 濃度漸增；

濃度變化量比 = 係數比，

$-\Delta[X_2] : \Delta[XY_3] = 1 : 2 \Rightarrow$ (A) 圖符合上述條件。



類題 2

定溫定容下，哪些可決定下列二種反應系統皆已達平衡狀態：



(提示： $\text{I}_2(\text{g})$ ：碘蒸氣為紫色)

(A) 顏色不變

(B) 各物質分壓不變

(C) 總壓不變

(D) 總質量不變

(E) 各物質濃度不變。

**解析****解 (A)(B)(E)**

定溫定容下，哪些可決定下列二種反應系統皆已達平衡狀態：



(提示： $\text{I}_2(\text{g})$ ：碘蒸氣為紫色)

(A) 顏色不變

(B) 各物質分壓不變

(C) 總壓不變

(D) 總質量不變

(E) 各物質濃度不變。



解析

解 (A)(B)(E)

(A) 顏色不變

→ $\text{NO}_2(\text{g})$ 與 $\text{I}_2(\text{g})$ 皆有顏色，故可藉顏色不變推斷達到平衡

(B) 各物質分壓不變

→ 各物質分壓不變，代表正、逆反應速率相同，達平衡狀態

(C) 總壓不變

→ 反應乙的兩側氣體分子數相同，故無法由總壓不變推斷平衡與否



解析

解 (A)(B)(E)

(D) 總質量不變

→ 化學反應遵守質量守恆定律，故不能利用總質量不變推斷
平衡與否

(E) 各物質濃度不變。

→ 各物質濃度不變，代表正、逆反應速率相同，達平衡狀態。



1-1 ▶ 化學平衡

二、平衡狀態的形成



1-1 ▶ 化學平衡

	反應初始濃度		先使 $[\text{NO}_2]$ 全部變回 $[\text{N}_2\text{O}_4]$		平衡濃度	
	$[\text{N}_2\text{O}_4]$ (M)	$[\text{NO}_2]$ (M)	$[\text{N}_2\text{O}_4]$ (M)	$[\text{NO}_2]$ (M)	$[\text{N}_2\text{O}_4]$ (M)	$[\text{NO}_2]$ (M)
(1)	1.00	0.00	1.00	0	0.967	0.066
(2)	0.75	0.50	1.00	0	0.967	0.066
(3)	0.00	2.00	1.00	0	0.967	0.066



核心知識

平衡可由正、逆反應之任一方開始而達成，故可先將 $\text{NO}_2(\text{g})$ 完全向左，全部轉變成 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ ，再作比較。

若 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 初濃度相同，則達平衡時各物質的平衡濃度必相同，即平衡狀態相同。



範例

3

平衡狀態的形成

配合課本例 1-2

於 700 K 時，將下列五組不同莫耳數的各種氣體分別充入五個相同容積的真空容器中，依反應 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 進行反應，當達成平衡時，下列哪些會具有相同的平衡狀態？



解析

解 (A)(B)

於 700 K 時，將下列五組不同莫耳數的各種氣體分別充入五個相同容積的真空容器中，依反應 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 進行反應，當達成平衡時，下列哪些會具有相同的平衡狀態？



解析

解 (A)(B)

先將反應物視為完全反應成生成物

	CO_2	H_2	CO	H_2O
(A)	0	0	3	3
(B)	1	1	2	2
	0	0	3	3
(C)	3	1	2	2
	2	0	3	3



解析

解 (A)(B)

	CO_2	H_2	CO	H_2O
(D)	3	2	1	0
	1	0	3	2
(E)	1	2	3	1
	0	1	4	2

根據上表，可知 (A)(B) 達平衡時會具有相同的平衡狀態。



類題 3

反應式為 $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 3C(g)$ ，下列起始所配製的莫耳數
哪些在同體積、同溫之下，各物質的平衡濃度相同？

(A) A : 1.0 mol、B : 4.0 mol、C : 3.0 mol

(B) A : 1.4 mol、B : 4.8 mol、C : 1.0 mol

(C) A : 0 mol、B : 2.0 mol、C : 4.0 mol

(D) A : 0.2 mol、B : 2.4 mol、C : 5.4 mol

(E) A : 1.8 mol、B : 5.6 mol、C : 0.6 mol。



解析 解 (A)(D)(E)

反應式為 $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 3C(g)$ ，下列起始所配製的莫耳數
哪些在同體積、同溫之下，各物質的平衡濃度相同？

(A) A : 1.0 mol、B : 4.0 mol、C : 3.0 mol

(B) A : 1.4 mol、B : 4.8 mol、C : 1.0 mol

(C) A : 0 mol、B : 2.0 mol、C : 4.0 mol

(D) A : 0.2 mol、B : 2.4 mol、C : 5.4 mol

(E) A : 1.8 mol、B : 5.6 mol、C : 0.6 mol。



解析 解 (A)(D)(E)

將 5 個選項中的所有物質全部變為反應物時的濃度：

	A	B	C
(A)	2.0	6.0	0
(B)	1.7	5.5	0
(C)	1.3	4.7	0
(D)	2.0	6.0	0
(E)	2.0	6.0	0

根據上表，可知(A)(D)(E)達平衡時，[C]應相同。