

1-1

化學平衡及其特性



1

學習概念 1 可逆反應 (配合課本 p.6)

在許多化學反應中，當反應物逐漸變成生成物時，生成物也可相互作用變回原來的反應物，這種正反應與逆反應同時進行的化學反應，稱為**可逆反應**。可逆反應式中可用「 $\rightleftharpoons$ 」表示；與之相對的為不可逆反應，又稱完全反應，常用箭號「 $\rightarrow$ 」表示。大多的化學反應為可逆反應，代表反應系統中**同時含有反應物及產物**。

	可逆反應	不可逆反應
別稱	不完全反應	完全反應
意義	反應物能變成產物，產物亦可變回反應物	反應物能變成產物，但產物無法變回反應物
表示方法	反應物 $\rightleftharpoons$ 產物	反應物 $\rightarrow$ 產物
實例	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g}) \text{ (紅棕色)}$ $2 \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) \text{ (黃色)} + 2 \text{H}^+(\text{aq})$ $\rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) \text{ (橙色)} + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	燃燒反應

學習概念 2 化學平衡 (配合課本 p.6)

1. 定義：

定溫下、一密閉系統的化學反應中，當正、逆反應速率相等時而達到的動態平衡狀態（此時正、逆反應均**仍在進行，未停止**）。達成化學平衡的條件包括：

- (1) 屬於密閉系統。
- (2) 為可逆反應。
- (3) 系統溫度固定。

2. 化學平衡的特性：

- (1) 巨觀上，各物質的量不再改變，因此巨觀性質也不改變。

因達平衡時，各物質的量都不隨時間變化，因此如顏色、成分濃度、總壓等巨觀性質也維持不變。故觀察巨觀現象亦可觀察平衡的達成。

例如：

- ① $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ (顏色)
- ② $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ (總壓)
- ③ $2 \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (pH 值、顏色)
- ④ $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ (沉澱量、導電度)

(2) 微觀上，反應仍不斷進行中，並非停止，反應物與產物仍不斷地消耗與生成。

(3) 化學平衡可由反應的任一方發動達成。

(4) 反應過程中，反應物消耗與產物生成的莫耳數比＝係數比，但不代表平衡時各物質的莫耳數比。

！ 小提醒

係數比＝莫耳數比大家都耳熟能詳，指的是「反應過程」中的物質莫耳數變化比例，切勿混淆當作是平衡時的濃度比了喔！

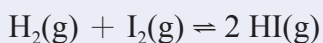
(5) 實例： $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$

	濃度與時間關係	反應速率與時間關係
關係圖		
特色與說明	(1) 反應過程中，反應物濃度持續降低，生成物濃度持續增加，直到平衡後，各物質濃度不再變化。 (2) 反應過程中，各物質濃度變化比＝係數比＝1：2。	(1) 因反應物濃度降低，正反應速率持續變慢；同時產物濃度增加，逆反應速率漸增。 (2) 達平衡後，正逆反應速率相等，但不為零。

範例 1 平衡的特性

〈相關題型：課後練習 1.〉

有一化學反應如下：



當此化學反應達到化學平衡時，下列敘述何者有誤？

- (A) 系統的顏色不再變化 (B) 氫氣的分壓不再變化 (C) 系統的質量不再變化
(D) 正逆反應皆停止進行 (E) 系統的總壓不再變化

答 (D)

解 (D) 反應仍持續進行中。故選(D)。

▼ 小撇步

本題問的是「達到平衡時」哪些是正確的，不是問「判斷平衡的條件」，需特別注意。

類題 定溫下，當一可逆反應達平衡時，有關此時的平衡狀態，下列哪些敘述一定正確？

- (A)反應物的濃度總和等於生成物的濃度總和
- (B)反應物的消耗速率等於生成物的生成速率
- (C)反應物的消耗速率等於生成物的消耗速率
- (D)正反應的反應速率等於逆反應的反應速率
- (E)正反應的反應熱等於逆反應的反應熱

答 (B)(C)(D)

(平衡的狀態：正反應速率＝逆反應速率。(A)濃度無此等號關係；(B)反應物的消耗速率＝生成物的生成速率，是任何反應在進行的時候都會成立的結果；(E)反應熱互為相反數。故選(B)(C)(D)。)

1

範例 2 平衡的判斷

〈相關題型：課後練習 2、9〉

對於反應 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 在定溫、定容的環境下進行，下列哪些性質可用於判斷反應已經平衡？

- (A)顏色深淺不變 (B)總壓不變 (C)質量不變 (D) NO_2 分壓不變 (E)系統密度不變

答 (A)(B)(D)

解 (A) NO_2 有顏色；

(B)向右反應，總壓上升、向左反應，總壓下降，故總壓不變即代表達到平衡；

(C)任何化學反應中質量均守恒；

(D)分壓不變代表量不再改變；

(E)本題在定容的環境進行，且質量守恒，代表密度不變。故選(A)(B)(D)。

類題 關於可逆的化學反應 $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$ 之敘述，下列哪些正確？

- (A)當系統總壓不再變化，代表已經達到化學平衡
- (B)當系統顏色不再變化，代表已經達到化學平衡
- (C)當系統質量不再變化，代表已經達到化學平衡
- (D)當 CO 消耗速率＝ NO 消耗速率，代表已經達到化學平衡
- (E)當 CO 消耗速率＝ CO_2 生成速率，代表已經達到化學平衡

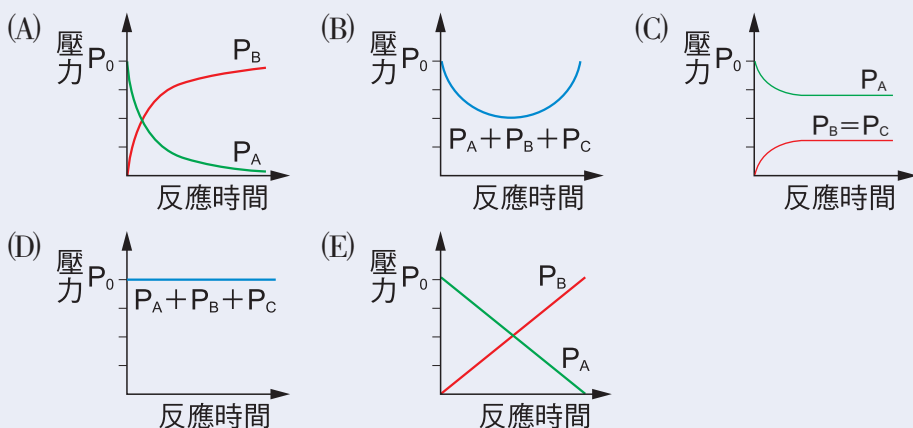
答 (B)(D)

(A)左係數＝右係數，代表反應過程中系統壓力一直不變；(B) NO_2 有顏色，顏色不變代表濃度不變；(C)質量守恒；(D) CO 消耗速率＝正反應速率； NO 消耗速率為逆反應速率；(E) CO 消耗速率本就等於 CO_2 生成速率。故選(B)(D)。

範例 3 濃度、速率達平衡時的關係圖

〈相關題型：課後練習 6、8、10。〉

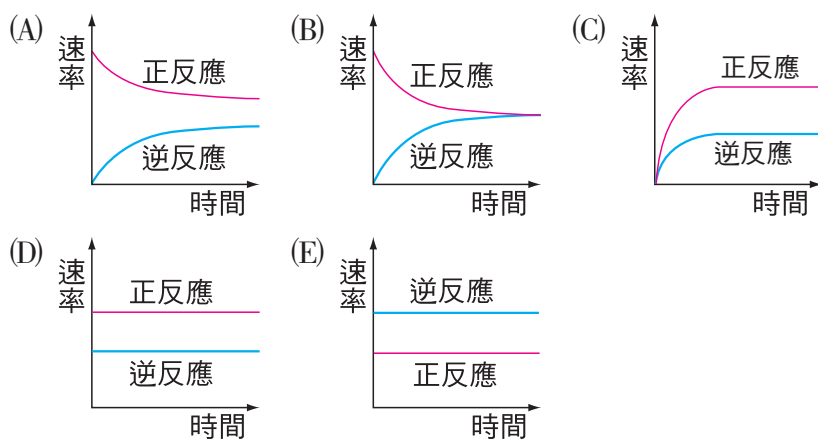
反應式 $2A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$ 為一可逆的反應，假設在反應前的壓力：A 氣體為 P_0 大氣壓，而 B 氣體和 C 氣體的壓力均為 0 大氣壓，若反應進行時溫度保持不變，反應物的分壓為 P_A ，生成物的分壓分別為 P_B 和 P_C ，則下列壓力與反應時間的關係，何者為正確？



答 (D)

解 (A) P_A 變化量會是 P_B 變化量的兩倍；(B) 左右係數相等，故總壓不變；(C) P_A 變化量會是 P_B 變化量的兩倍；(E) P_A 變化量會是 P_B 變化量的兩倍。故選(D)。

類題 已知可逆反應 $A \rightleftharpoons B$ ，今於一個 1 升的密閉容器中置入 5.0 mol 的 A 使達平衡，則下列正、逆反應速率的變化關係圖，何者正確？



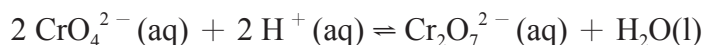
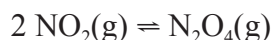
答 (B)

(達平衡時，正逆反應速率相等，故選(B)。)

3. 勻相與異相平衡：

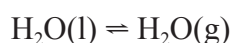
(1) 勻相平衡：平衡系中，反應物與生成物為同一相態。

例如：



(2) 異相平衡：平衡系中，反應物與生成物不為同一相態。

例如：



4. 化學平衡與化學計量：

(1) 反應開始：反應可由左側（只有反應物）、右側（只有產物）開始反應，亦可於反應物與產物皆存在時進行反應達到平衡。

(2) 反應過程：係數比＝反應物的消耗量與產物的生成量比，但不為平衡時的物種莫耳數比。

(3) 反應平衡：各成分的濃度大小固定，其之間濃度關係由平衡常數 K 而定。

例：在 25°C 、 1 atm 下， $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

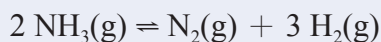
物種濃度	狀況 A 系統中只有產物			狀況 B 系統中只有反應物			狀況 C 系統中同時有反應物與產物		
	$[\text{PCl}_5]$	$[\text{Cl}_2]$	$[\text{PCl}_3]$	$[\text{PCl}_5]$	$[\text{Cl}_2]$	$[\text{PCl}_3]$	$[\text{PCl}_5]$	$[\text{Cl}_2]$	$[\text{PCl}_3]$
平衡前	0	1.0	1.0	1.0	0	0	0.5	0.5	0.5
反應過程	+ 0.29	- 0.29	- 0.29	- 0.71	+ 0.71	+ 0.71	- 0.21	+ 0.21	+ 0.21
平衡時	0.29	0.71	0.71	0.29	0.71	0.71	0.29	0.71	0.71
關係圖									

由以上的例子可發現，同一化學反應達成平衡時，各成分的濃度與達成平衡的方向無關，只要控制在相同的條件下，由正、逆反應的任一方開始，都可以得到相同的平衡狀態。

範例 4 判斷平衡狀態是否相同

〈相關題型：課後練習 5.、7.〉

在不同的初濃度下，取下列表格中之物質初濃度於定溫進行可逆反應：



下列哪幾組實驗可達到相同之平衡狀態？（應選 3 項）

實驗組數	$[\text{NH}_3]$ (M)	$[\text{N}_2]$ (M)	$[\text{H}_2]$ (M)
(A)	0.3	0.1	0.3
(B)	0.25	0.15	0.45
(C)	0.1	0.2	0.6
(D)	0.4	0.1	0.1
(E)	0.34	0.08	0.24

答 (A)(C)(E)**解** 先假設反應物皆往左反應完全，則：

實驗組數	$[\text{NH}_3]$ (M)	$[\text{N}_2]$ (M)	$[\text{H}_2]$ (M)
(A)	0.5	0	0
(B)	0.55	0	0
(C)	0.5	0	0
(D)	0.467	0.067	0
(E)	0.5	0	0

故選(A)(C)(E)。

▼小撇步

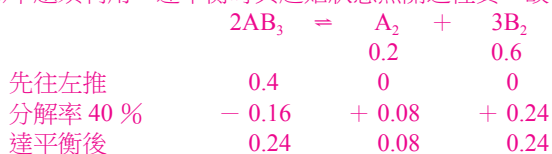
假設反應物完全反應成產物，所得莫耳數（莫耳濃度）相同者即會達到相同的平衡

類題 有一可逆反應 $2 \text{AB}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{A}_2(\text{g}) + 3 \text{B}_2(\text{g})$ ，於某溫度達平衡時已知 AB_3 的分解率為 40%，若在相同的條件下，將 0.2 mol 的 A_2 以及 0.6 mol 的 B_2 放入系統中，經過長時間達到平衡時，請問：

- (1) 系統中的 A_2 有多少 mol？
- (2) 系統中 $\text{AB}_3 : \text{A}_2 : \text{B}_2$ 的莫耳數比為何？

答 (1) 0.08；(2) 3 : 1 : 3

(1)本題須利用：達平衡時與起始狀態無關之性質，故可以先全部推到同一邊計算。

(2) $\text{AB}_3 : \text{A}_2 : \text{B}_2 = 0.24 : 0.08 : 0.24 = 3 : 1 : 3$ 。

1-1

課後練習

單選題

- (B) 1. 某系統達化學平衡時，下列哪些描述是正確的？(1)可逆反應、(2)密閉物系、(3)恆定溫度、(4)開放物系、(5)必為放熱反應、(6)動態平衡、(7)正逆雙方速率相等、(8)巨觀性質一定、(9)總壓不再變化、(10)必為單一相。

(A)僅為(1)(2)(3)(9)

(B)僅為(1)(2)(3)(6)(7)(8)(9)

(C)僅為(4)(5)(6)(7)

(D)僅為(6)(7)(8)

(E)僅為(1)(3)(6)(7)

(1. (4)必為密閉系統；(5)吸熱反應或放熱反應均有；(10)有勻相及非勻相平衡，故選(B)。)

- (D) 2. 工業製氨的化學反應式可如下所示： $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ ，此反應的系統達到平衡狀態時，下列哪一項敘述是正確的？

(A)氮與氫不再反應成為氨

(B)反應式左側的分子總數等於右側的分子數

(C)氮、氫、氨的莫耳數比為 1 : 3 : 2

(D)氮與氫反應成為氨的速率等於氨分解為氮與氫的速率

(E)可由系統顏色不再改變判斷反應已達平衡

(2. (A)仍在持續進行；(B)無此特徵；(C)達平衡時，莫耳數比不等於其係數比，只有過程中變化才是係數比；(E)此系統各物質都沒有顏色，故選(D)。)

- (C) 3. 已知 A 和 B 反應生成 C，且反應前 $[\text{A}] = 0.5 \text{ M}$ 、 $[\text{B}] = 0.6 \text{ M}$ 、 $[\text{C}] = 0 \text{ M}$ ，反應達平衡時 $[\text{A}] = 0.2 \text{ M}$ 、 $[\text{B}] = 0.4 \text{ M}$ 、 $[\text{C}] = 0.3 \text{ M}$ ，則下列哪一個反應式可表示此反應？

(A) $2 \text{A} + 4 \text{B} \rightleftharpoons 3 \text{C}$

(B) $5 \text{A} + 6 \text{B} \rightleftharpoons 3 \text{C}$

(C) $3 \text{A} + 2 \text{B} \rightleftharpoons 3 \text{C}$

(D) $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$

(E) $2 \text{A} + 3 \text{B} \rightleftharpoons 3 \text{C}$

(3. 反應係數比等於濃度變化量的比。)

$-\Delta[\text{A}] = -(0.2 - 0.5) = 0.3$

$-\Delta[\text{B}] = -(0.4 - 0.6) = 0.2$

$\Delta[\text{C}] = 0.3 - 0 = 0.3$

$\therefore -\Delta[\text{A}] : -\Delta[\text{B}] : \Delta[\text{C}] = 3 : 2 : 3$

故正確的反應式為 $3 \text{A} + 2 \text{B} \rightleftharpoons 3 \text{C}$

，故選(C)。)

- (E) 4. 有 PCl_5 、 PCl_3 、 Cl_2 各 1 mol，今欲在密閉容器中達成 $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 的平衡，則有幾種不同的組合？ (4. 可達成平衡的組合狀況如下表：(✓表取用，×表未取用))

(A) 1 種 (B) 2 種

(C) 3 種 (D) 4 種

(E) 5 種

組合	PCl_5	PCl_3	Cl_2
1	✓	✓	✓
2	✓	✓	×
3	✓	×	✓
4	✓	×	×
5	×	✓	✓

共 5 種，故選(E)。)

- (E) 5. 定溫下，在定容密閉容器中發生如下反應： $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 3C(g)$ ，若反應開始時充入 2 mol A 和 2 mol B，達平衡後 A 的濃度為 X M。其他條件不變時，若按下列物質作為起始，平衡後 A 的濃度為 X M 的是哪一項？

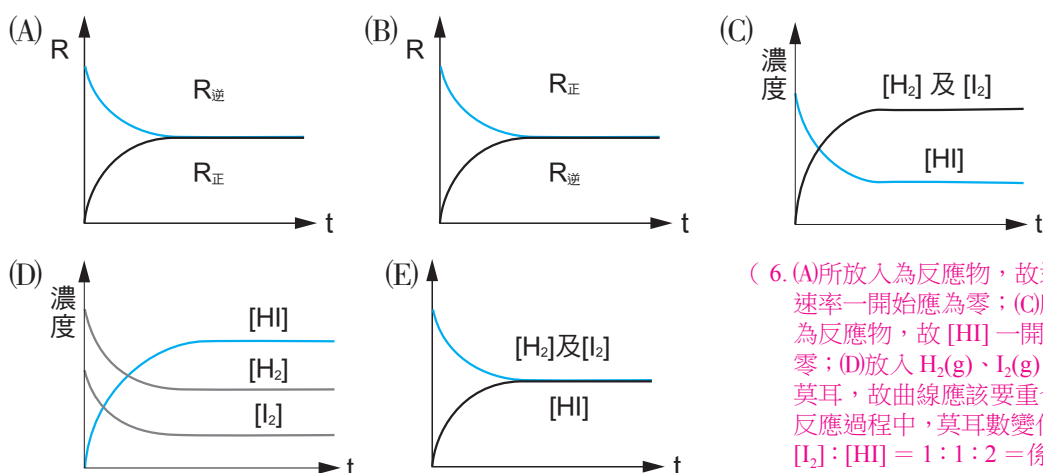
- (A) 2 mol C
(B) 1 mol A 和 1 mol B
(C) 1 mol B 和 1 mol C
(D) 2 mol A、1 mol B 和 3 mol C
(E) 1 mol A、1.5 mol B 和 1.5 mol C

(5. 若完全向左反應後，若亦可得 2 mol A 和 2 mol B，則達平衡時 A 的體積亦等於 V mL

	A(g)	B(g)	C(g)
(A)	$\frac{4}{3}$	$\frac{2}{3}$	0
(B)	1	1	0
(C)	$\frac{2}{3}$	$\frac{4}{3}$	0
(D)	4	2	0
(E)	2	2	0

故選(E)。

- (B) 6. 在 10.0 升的密閉容器中放入 $H_2(g)$ 、 $I_2(g)$ 各 1.00 莫耳，於定溫下 $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ 反應達平衡，R 代表反應速率、t 表反應時間，下列各關係圖何者正確？



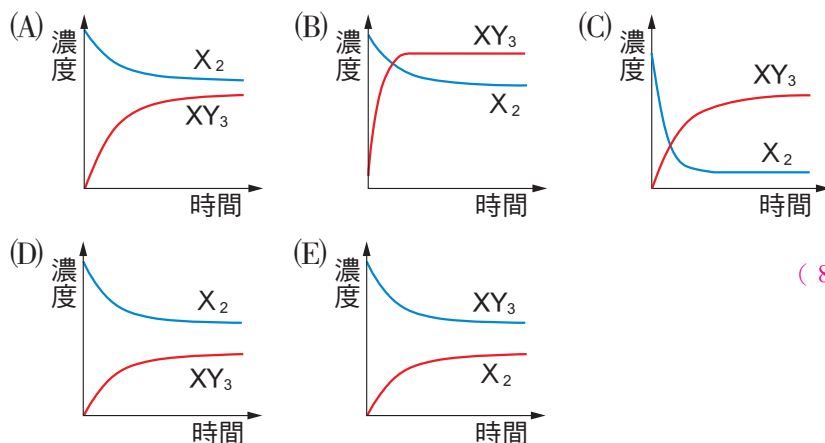
(6. (A)所放入為反應物，故逆反應速率一開始應為零；(C)所放入為反應物，故 [HI] 一開始應為零；(D)放入 $H_2(g)$ 、 $I_2(g)$ 各 1.00 莫耳，故曲線應該要重合；(E)反應過程中，莫耳數變化 $[H_2]:[I_2]:[HI] = 1:1:2 =$ 係數比。故選(B)。

- (A) 7. 某生以不同濃度的物質在定溫下進行反應 $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$ ，下表為四組實驗的初濃度紀錄，反應可由任一方進行，則哪一組實驗的平衡狀態與其他組不同？

組別	物質的初濃度 (M)		
	[HI]	$[H_2]$	$[I_2]$
(A)	0.05	0.15	0.15
(B)	0	0.1	0.1
(C)	0.2	0	0
(D)	0.1	0.05	0.05

(7. 皆向左反應，若 [HI] 濃度相同，則平衡狀態相同。(A) 0.35；(B) 0.2；(C) 0.2；(D) 0.2，(A)不同。故選(A)。

- (A) 8. 在一密閉容器內，等莫耳的 X_2 和 Y_2 進行下列反應： $X_2(g) + 3 Y_2(g) \rightleftharpoons 2 XY_3(g)$ ，達成平衡。下列哪一圖最能表示在此過程中， X_2 和 XY_3 的濃度隨時間變化的情形？



(8. 找出變化比例=係數比，即 $\Delta X_2 : \Delta XY_3 = 1:2$ 者，故選(A)。)

多選題

- (A B) 9. 下列 () 中的反應特徵，哪些可用來判定反應是否已達平衡？

C

- (A) $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$ (系統壓力)
 (B) $N_2O_4(g) = 2 NO_2(g)$ (顏色深淺)
 (C) $2 CrO_4^{2-}(aq) + 2 H^+(aq) = Cr_2O_7^{2-}(aq) + H_2O(l)$ (溶液顏色)
 (D) $2 HI(g) = H_2(g) + I_2(g)$ (系統壓力)
 (E) $2 NH_3(g) = N_2(g) + 3 H_2(g)$ (系統質量)

(9. (D)左右係數相等，系統壓力維持定值；(E)質量守恆，系統質量永遠維持定值。故選(A)(B)(C)。)

- (B C) 10. 在反應 $CO(g) + NO_2(g) = CO_2(g) + NO(g)$ 中，若在一公升的容器中加入下列物質進行實驗，則請問哪些可以達到化學平衡狀態？

E

- (A) 1 mol 的 CO 、2 mol 的 CO_2
 (B) 2 mol 的 CO_2 、1 mol 的 NO
 (C) 1 mol 的 CO 、1 mol 的 NO_2 、1 mol 的 NO
 (D) 3 mol 的 CO
 (E) 1 mol 的 NO_2 、1 mol 的 CO_2 、1 mol 的 NO

(10. 需反應物/產物其中一方能發動反應，方可進行反應而達到化學平衡。(A)左缺反應物 NO_2 ，右缺反應物 NO ；(D)左缺反應物 NO_2 。故選(B)(C)(E)。)

1-2

平衡常數



學習概念 1 平衡常數 (配合課本 p.16)

1. 平衡常數表示式：

在特定溫度下，當可逆反應達到化學平衡時，其反應物、生成物濃度與其係數有以下關係式表示：

對於反應 $a A(aq) + b B(aq) \rightleftharpoons c C(aq) + d D(aq)$ ，或 $a A(g) + b B(g) \rightleftharpoons c C(g) + d D(g)$

其平衡常數：濃度平衡常數 $K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

壓力平衡常數 $K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$ ，達平衡時，此二關係式成立。



小提醒

對於反應 $a A(aq) + b B(aq) \rightleftharpoons c C(aq) + d D(aq)$ 而言，其反應速率定律式 $r = [A]^x [B]^y$ ，其反應級數 x 、 y 不一定等於係數 a 與 b ，但平衡常數表示法的幕次方可直接由係數表示。

範例

1

平衡常數定義

〈相關題型：課後練習 1.〉

有一可逆反應 $2 A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2 C(g)$ ，在一兩公升的密閉容器中此系統達到化學平衡，且此時系統中各物質莫耳數 $A = 2 \text{ mol}$ 、 $B = 3 \text{ mol}$ 、 $C = 4 \text{ mol}$ ，請問此反應的平衡常數 K_c 數值為多少？

答

$$\frac{8}{3}$$

解

$$\begin{array}{ccccccc} & 2A & + & B & = & 2C & \\ \text{達平衡時} & 2/2M & & 3/2M & & 4/2M & \\ K_c = \frac{[C]^2}{[A]^2[B]} = \frac{(2)^2}{(1)^2(1.5)} = \frac{8}{3} \end{array}$$

類題 對於可逆反應 $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$ ，系統之平衡常數為 K_p ，且已知達平衡時二氧化氮的分壓為 P ，請問此時的四氧化二氮分壓為多少？（以 K_p 、 P 表示）

答

$$\frac{P^2}{K_p}$$

$$\left(K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}}, \text{ 則 } N_2O_4 \text{ 分壓} = \frac{P^2}{K_p} \right)$$

2. K_c 與 K_p 的關係：

對於一氣體反應： $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons cC(g) + dD(g)$ ，

其平衡常數： $K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$ ， $K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$ 。

由理想氣體方程式 $PV = nRT$ ，得 $P = \frac{n}{V} RT = C_M RT$ ，

因此可知道： $P_A = [A]RT$ 、 $P_B = [B]RT$ 、 $P_C = [C]RT$ 、 $P_D = [D]RT$ ，

$$\begin{aligned} \text{代入 } K_p \text{ 表示式得：} K_p &= \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{([C]RT)^c \cdot ([D]RT)^d}{([A]RT)^a \cdot ([B]RT)^b} \\ &= \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} (RT)^{\Delta n} \end{aligned}$$

可得： $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$

其中 $\Delta n = (c + d) - (a + b)$ ，為氣體生成物係數和減去氣體反應物係數和。

3. K_c 與 K_p 的單位：

- (1) K_c 單位為 $(M)^{\Delta n}$ ，在一般狀況下不列出單位，可省略。
- (2) K_p 單位需列出，常用單位包括 $(\text{atm})^{\Delta n}$ 、 $(\text{mmHg})^{\Delta n}$ 。
- (3) 若 $\Delta n = 0$ ，則 $K_p = K_c$ ，且均無單位。

範例 2 K_c 與 K_p 之關係

〈相關題型：課後練習 2、5〉

關於可逆反應 $2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$ 之平衡常數 K_c 與 K_p ，下列表示式何者正確？

- (A) $K_p (RT) = K_c$ (B) $K_p = K_c (RT)$ (C) $\frac{K_p}{RT} = K_c$
 (D) $K_p = K_c (RT)^2$ (E) $K_c = K_p (RT)^2$

答 (A)

解 由 $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ ， $\Delta n = -1$ 則 $K_p = K_c (RT)^{-1}$ 。同理， $K_c = K_p (RT)$ ，故選(A)。

類題 下列平衡反應式中，何者的 K_c 與 K_p 之數值相等？

- (A) $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ (B) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$
 (C) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ (D) $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$
 (E) $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$

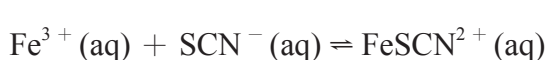
答 (B)

(由 $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ ，當 $\Delta n = 0$ ，即左右氣體係數差 = 0 時， $K_c = K_p$ ，故選(B)。

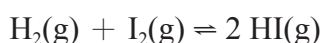
學習概念

2 平衡常數表示式的寫法 (配合課本 p.17)

1. 勻相反應：勻相反應中，所有物種都須列入平衡常數表示式。



$$K_c = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^{-}]}$$

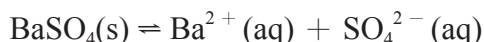


$$K_p = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}}$$

2. 非勻相反應：非勻相反應中，因固體、液體濃度固定（隨密度而定），故只需寫出氣態、溶液態的物質

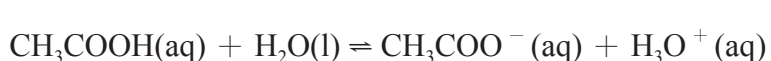


$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$



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

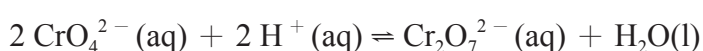
3. 稀薄水溶液中的反應：在稀薄水溶液中的反應中，因水的濃度幾乎為定值，故可省略不寫。



$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^{-}][\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

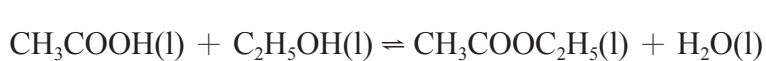


$$K_c = \frac{[\text{NH}_4^{+}][\text{OH}^{-}]}{[\text{NH}_3]}$$



$$K_c = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{H}^{+}]^2[\text{CrO}_4^{2-}]^2}$$

4. 非稀薄水溶液或非水溶液系統：在非水溶液中，因水的濃度不再為定值，故水的濃度亦需寫入平衡常數中。



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

！ 小提醒

高中階段遇到的平衡反應中，其平衡常數多只需列出 (g) 與 (aq) 狀態的物質，只有酯化反應是比較少見需要列出 (l) 的。

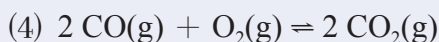
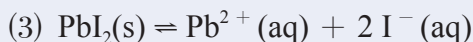
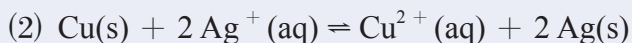
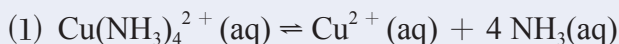
範例

3

平衡常數表示法

〈相關題型：課後練習 4.〉

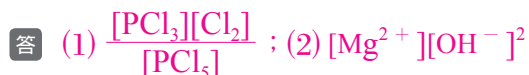
請寫出下列反應式的平衡常數表示法：



答

(1) $\frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$; (2) $\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^{+}]^2}$; (3) $[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^{-}]^2$; (4) $\frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2[\text{O}_2]}$

類題 請寫出下列平衡反應的平衡常數表示方法。



學習概念

3

平衡常數與反應式之間的關係

(配合課本 p.23)

反應式 改寫	K 值 變化	證明
反應式 逆寫	$\frac{1}{K_c}$	$a\text{A}(\text{aq}) + b\text{B}(\text{aq}) \rightleftharpoons c\text{C}(\text{aq}) + d\text{D}(\text{aq})$, $K_c = \frac{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b}$ $c\text{C}(\text{aq}) + d\text{D}(\text{aq}) \rightleftharpoons a\text{A}(\text{aq}) + b\text{B}(\text{aq})$, $K_c' = \frac{[\text{A}]^a[\text{B}]^b}{[\text{C}]^c[\text{D}]^d} = \frac{1}{K_c}$
係數 n 倍	$(K_c)^n$	$a\text{A}(\text{aq}) + b\text{B}(\text{aq}) \rightleftharpoons c\text{C}(\text{aq}) + d\text{D}(\text{aq})$, $K_c = \frac{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b}$ $na\text{A}(\text{aq}) + nb\text{B}(\text{aq}) \rightleftharpoons nc\text{C}(\text{aq}) + nd\text{D}(\text{aq})$, $K_c' = \frac{[\text{C}]^{cn}[\text{D}]^{dn}}{[\text{A}]^{an}[\text{B}]^{bn}} = (K_c)^n$
反應式 相加	兩式 K_c 相乘	$a\text{A}(\text{aq}) + b\text{B}(\text{aq}) \rightleftharpoons c\text{C}(\text{aq}) + d\text{D}(\text{aq})$, $K_{c1} = \frac{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b}$ $c\text{C}(\text{aq}) + d\text{D}(\text{aq}) \rightleftharpoons e\text{E}(\text{aq}) + f\text{F}(\text{aq})$, $K_{c2} = \frac{[\text{E}]^e[\text{F}]^f}{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}$ 相加： $a\text{A}(\text{aq}) + b\text{B}(\text{aq}) \rightleftharpoons c\text{C}(\text{aq}) + d\text{D}(\text{aq})$ $c\text{C}(\text{aq}) + d\text{D}(\text{aq}) \rightleftharpoons e\text{E}(\text{aq}) + f\text{F}(\text{aq})$ $a\text{A}(\text{aq}) + b\text{B}(\text{aq}) \rightleftharpoons e\text{E}(\text{aq}) + f\text{F}(\text{aq})$, $K_{c3} = \frac{[\text{E}]^e[\text{F}]^f}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b} = \frac{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b} \times \frac{[\text{E}]^e[\text{F}]^f}{[\text{C}]^c[\text{D}]^d} = K_{c1} \times K_{c2}$

※ 比較：反應式改變對 ΔH 及 K_c 的影響：

反應式改變	新 ΔH ($\Delta H'$)	新 K_c (K_c')
逆寫	$-\Delta H$	$\frac{1}{K_c}$
乘以 n 倍	$n\Delta H$	$(K_c)^n$
兩式相加	$\Delta H_1 + \Delta H_2$	$K_{c1} \times K_{c2}$
兩式相減	$\Delta H_1 - \Delta H_2$	$\frac{K_{c1}}{K_{c2}}$

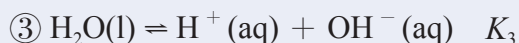
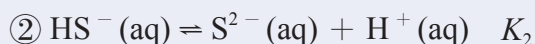
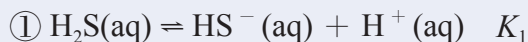
！ 小提醒

若係數除以 n 倍，
則平衡常數變為 $\sqrt[n]{K}$

範例 4 平衡常數與係數之關係

〈相關題型：課後練習 9、12。〉

在某溫度下，氫硫酸的解離反應與其平衡常數值如下：



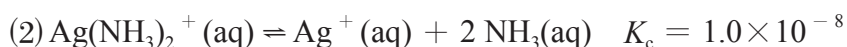
則請問，反應 $\text{S}^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{OH}^-(\text{aq}) + \text{HS}^-(\text{aq})$ 之平衡常數值該如何表示？

- (A) $\frac{K_3}{K_1}$ (B) $\frac{K_1 K_2}{K_3}$ (C) $\frac{K_3}{K_2}$ (D) $K_1 \times K_2$ (E) $K_2 \times K_3$

答 (C)

解 將式③－式②，即可得到所求之反應式，反應式相減，平衡常數相除 = $\frac{K_3}{K_2}$ 。故選(C)。

類題 已知下列兩反應式：



請問反應式 $\text{AgCl}(\text{s}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ 的濃度平衡常數 K_c 為多少？

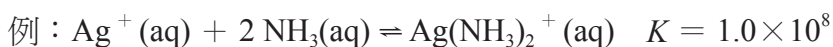
- (A) 1.0×10^{-6} (B) 1.0×10^{-2} (C) 1 (D) 1.0×10^2 (E) 1.0×10^6

答 (B)

(式(1)－式(2)，即可得到所求之反應式，反應式相減，平衡常數相除 = (B) 1.0×10^{-2} ，故選(B)。)

學習概念 4 平衡常數的大小 (配合課本 p.25)

1. 平衡常數越大，代表平衡系中主要以生成物的形式存在，反應物則較少，正反應越完全。

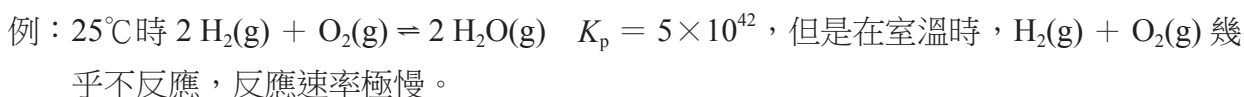


2. 平衡常數越小，代表平衡系中主要以反應物的形式存在，生成物則較少，正反應越不完全。



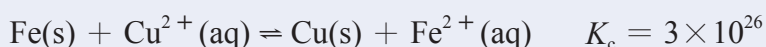
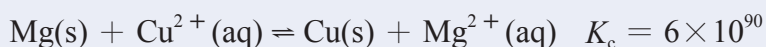
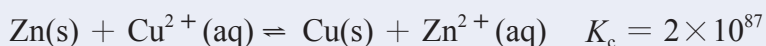
3. 平衡常數可以判斷反應完成的程度，即平衡常數越大越趨近生成物，越小則越趨近於反應物，而平衡常數的大小與反應速率則無關係。

4. 平衡常數的大小與反應的速率無關。



範例 5 平衡常數大小的意義

由下列各反應式判斷 Zn, Mg, Fe 三金屬，從溶液中除去 Cu^{2+} 之傾向大小次序何者正確？



(A) $\text{Zn} > \text{Mg} > \text{Fe}$ (B) $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mg}$ (C) $\text{Mg} > \text{Zn} > \text{Fe}$

(D) $\text{Mg} > \text{Fe} > \text{Zn}$ (E) $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Mg}$

答 (C)

解 K_c 越大則反應傾向越大，由 K_c 大小排序可得 $\text{Mg} > \text{Zn} > \text{Fe}$ ，故選(C)。

類題 一反應之平衡常數 K 值大時，表示為何？

- (A) 其正向反應速率很快且平衡的位置趨向產物
- (B) 其逆向反應速率很快且平衡的位置趨向反應物
- (C) 其速率常數 k 值也大
- (D) 無法測知反應速率快慢
- (E) 平衡時反應物濃度遠大於產物濃度

答 (D)

(D) 平衡常數只能判斷反應趨勢與方向，無法判斷反應速率，故選(D)。

學習概念 5 反應商 (配合課本 p.27)

1. 反應商：

在一可逆反應中，將某瞬間生成物濃度係數冪次方乘積除以反應物濃度係數冪次方乘積，所得值稱為該瞬間的反應商 (Q)。對於反應 $a\text{A}(\text{aq}) + b\text{B}(\text{aq}) \rightleftharpoons c\text{C}(\text{aq}) + d\text{D}(\text{aq})$ ，其

反應商： $Q_c = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$ ，或 $Q_p = \frac{P_c^c \cdot P_d^d}{P_a^a \cdot P_b^b}$ 。其中 [] 內為各物質任意瞬間時的濃度、

P_x 則為各物質任意瞬間時的分壓。反應商的表示方式和平衡常數類似，可表示在任何時刻時反應的進行程度。

2. 反應商與平衡常數的關係：

反應商	濃度關係	反應速率	平衡移動
$Q_c > K_c$	生成物濃度太高、反應物濃度太低	正反應速率 < 逆反應速率	向左移動，反應物濃度增加、生成物濃度減低
$Q_c = K_c$	恰達平衡	正反應速率 = 逆反應速率	不移動
$Q_c < K_c$	生成物濃度太低、反應物濃度太高	正反應速率 > 逆反應速率	向右移動，生成物濃度增加、反應物濃度減低

範例 6 反應商與平衡移動方向

〈相關題型：課後練習 11.〉

在某溫度下，某化學平衡系統 $2\text{CO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2\text{(g)}$ 之平衡常數 $K_c = 10$ ，若在 2 公升真空容器內放置 3 mol 的 CO(g) 、2 mol 的 $\text{O}_2\text{(g)}$ 、1 mol 的 $\text{CO}_2\text{(g)}$ ，請問反應商為多少？其反應進行的方向為何？

答 $\frac{1}{9}$ ，向右

解 $Q_c = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2[\text{O}_2]} = \frac{(1/2)^2}{(3/2)^2(2/2)} = \frac{1}{9} < K_c$ ，故反應會往右。

類題 在 500 K 時，已知反應 $\text{A(g)} + 3\text{B(g)} \rightleftharpoons 2\text{C(g)}$ 的 $K_c = 1.00 \times 10^2$ 。今將 0.15 mol 的 A、0.4 mol 的 B 與 1.6 mol 的 C 一起放入 2.0 L 的容器。下列有關其商與反應方向的敘述，何者正確？

(A) $Q = 3.6 \times 10^1$ ，反應由左至右 (B) $Q = 5.3 \times 10^1$ ，反應由左至右

(C) $Q = 2.5 \times 10^2$ ，反應由右至左 (D) $Q = 1.06 \times 10^3$ ，反應由右至左

(E) $Q = 2.5 \times 10^2$ ，反應由左至右

答 (D)

$(Q = \frac{(1.6/2)^2}{(0.15/2) \cdot (0.4/2)^3} = 1066 > K_c)$
故反應平衡左移，故選(D)。

學習概念 6 平衡常數與速率常數 (配合課本 p.18)**1. 平衡常數與速率常數的關係：**

對於一單步驟的可逆反應 $a\text{A(aq)} + b\text{B(aq)} \rightleftharpoons c\text{C(aq)} + d\text{D(aq)}$ ，其中正反應的速率常數為 k_1 、逆反應的速率常數為 k_{-1} ，可知正反應的速率定律式為 $r_1 = k_1[\text{A}]^a[\text{B}]^b$ ，逆反應的速率定律式為 $r_{-1} = k_{-1}[\text{C}]^c[\text{D}]^d$ 。又於平衡時正、逆反應速率相等，故可知道 $r_1 = r_{-1}$ ，移項之後得： $\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b} = K_c$ ，可知平衡常數為正、逆反應速率常數的比值。

！ 小提醒

若為多步驟反應，可列出各單步驟反應的反應式與平衡常數表示式，並將反應式相加，所得之平衡常數為各反應式之平衡常數之乘積，其結果相同。

2. 影響平衡常數的因素：

因平衡常數為正、逆反應速率常數的比值，故會影響速率常數的外在因素即會影響平衡常數，包括：物質本性、溶劑、溫度。

！ 小提醒

- (1) 速率常數中不包含濃度、壓力的變項，因此平衡常數的數值並不受反應物與生成物的濃度或壓力影響。
- (2) 催化劑會影響速率常數，但別忘了，催化劑會「等量影響」正逆反應速率，因此平衡常數仍然不受催化劑影響。

學習概念

7 平衡常數的計算 (配合課本 p.25)

1. 基本解題概念：

- (1) 列出反應式與平衡常數表示式。
- (2) 列出：起始、反應過程、平衡後三個狀態下各已知物質的量。
- (3) 化學計量列式，反應過程中的物質變化可用係數比＝莫耳數比求得，又平衡系統體積固定，故列式時可用係數比＝體積莫耳濃度比。
- (4) 列平衡常數式並求解，需特別注意單位，若為 K_c 則用「M」；若為 K_p 則用「mmHg」或「atm」。

例：氯化氫於 500 °C 下可分解為氫氣與氯氣，此化學反應之平衡常數 K_c 值為 0.01。今在 500 °C 下將 1.2 mol 的氯化氫放入一公升的容器內，待其反應達平衡時，容器中各物質的濃度分別為多少？

	$2 \text{HCl(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$	(1) 列出反應式
(2) 列出已知物質的量	始	1.2 M 0 0
	中	- 2x + x + x
	末	1.2 - 2x x x
		(3) 物質變化可用係數比＝莫耳濃度比求得

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]}{[\text{HCl}]^2} = \frac{x^2}{(1.2 - 2x)^2} = 0.01, \quad \text{(4) 列平衡常數式並求解}$$

兩邊同時開根號可得 $\frac{x}{1.2 - 2x} = 0.1$,

解得 $x = 0.1$ ，即達平衡時， $[\text{HCl}] = 1 \text{ M}$ ， $[\text{H}_2] = [\text{Cl}_2] = 0.1 \text{ M}$ 。

範例 7 由濃度或壓力求平衡常數

〈相關題型：課後練習 6、7、8、16〉

有一反應 $\text{X(aq)} + 2 \text{Y(aq)} \rightleftharpoons 3 \text{Z(aq)}$ ，

- (1) 若系統中存在 0.8 M 的 X 與 1 M 的 Y 進行反應，此反應達平衡後可得到 0.6 M 的 Z，請計算 K_c 的值？
- (2) 若欲由 1.5 M 的 Y 製備 0.9 M 的 Z，則反應開始時溶液中 X 的初始濃度約為多少？
(A) 0.3 M (B) 0.6 M (C) 0.9 M (D) 1.2 M (E) 1.5 M

答 (1) 1；(2) D

解 解析詳見 P.175。

類題 光氣 (COCl_2) 加熱後可分解為 CO 與 Cl_2 ： $\text{COCl}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$

若於固定容器中加入定量光氣並進行反應，發現達平衡時光氣的濃度為 4 mol/L，此時氯氣濃度為 x mol/L；若取同樣容器並加入不同量之光氣進行反應，發現達平衡時光氣濃度為 16 mol/L，此時的氯氣濃度為 y mol/L，請問 x/y 比值為多少？

- (A) 4 (B) 2 (C) 1 (D) 0.5 (E) 0.25

答 (D) (因是放入光氣進行反應，故氯氣濃度＝CO 濃度＝x。

	$\text{COCl}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$
第一次達平衡時	4 M x M x M
第二次達平衡時	16 M y M y M

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{x^2}{4} = \frac{y^2}{16}$$
，則可知道 $2x = y$ 。故選(D)。



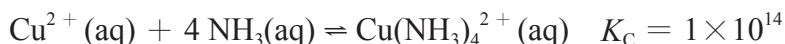
小提醒

CO、 Cl_2 皆由 COCl_2 分解而得，故平衡時 $[\text{CO}]$ 、 $[\text{Cl}_2]$ 相等。

2. K 值極大與極小的平衡系統：

當 K 值 $> 10^4$ 時，因平衡常數極大，反應會向右趨近於完全；而 K 值 $< 10^{-4}$ 時，因平衡常數極小，向右的反應幾乎不發生。

例：已知結合反應 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$ 平衡常數數值 $K_c = 1 \times 10^{14}$ ，若將 0.2 M 的硫酸銅溶液與 1.2 M 的氨水溶液等體積混合，請問達平衡時溶液中的 $[\text{Cu}^{2+}]$ 為何？



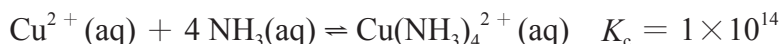
始	0.1	0.6	0
中	-x	-4x	+x
末	0.1 - x	0.6 - 4x	x

$$K_c = 1 \times 10^{14} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = \frac{x}{(0.1-x)(0.6-4x)^4}$$

會發現上述的式子非常難解，所以會使用以下方法。

解：此反應平衡常數極大，故溶液中的 Cu^{2+} 與 NH_3 會幾乎完全反應，我們可以

(1) 假設先向右發生完全反應（因為 K 極大）：（單位為 M）



始	0.1	0.6	0
中	-0.1	-0.4	+0.1
末	0	0.2	0.1

(2) 由於此時 Cu^{2+} 濃度為 0，所以反應可以預測下一步反應會向左進行，發生微量的反應：（單位為 M）



始	0	0.2	0.1
中	+x	+4x	-x
末	x	0.2 + 4x	0.1 - x
	$\doteq x$	$\doteq 0.2$	$\doteq 0.1$

⇒ 因向左反應平衡常數極小，反應進行的量 x 非常小，故在式中 $(0.2 + 4x) \doteq 0.2$ ， $(0.1 - x) \doteq 0.1$ 。

$$K_c = 1 \times 10^{14} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = \frac{0.1}{x(0.2)^4} \quad \text{解 } x = [\text{Cu}^{2+}] = 6.25 \times 10^{-13}。$$

結論：

K 極大 ($K > 10^4$) 時，反應先完全往右推，下一步向左設未知數平衡，以此來達到「省略」的技巧。

K 極小 ($K < 10^{-4}$) 時，反應先完全往左推，下一步向右設未知數平衡，以此來達到「省略」的技巧。

！ 小提醒

① 化學平衡無論是由反應物→產物方向，或是由產物→反應物方向發生，最終達到的平衡狀態皆相同，故可以這樣解題！

② 等體積混合，濃度減半！

範例 8 K 值極大的計算

〈相關題型：課後練習 14、17、18。〉

已知 $\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2\text{CN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-(\text{aq})$ 反應的 $K_c = 1.0 \times 10^{21}$ ，若將 100 毫升、0.2 M 的 AgNO_3 與 100 毫升、1.0 M 的 NaCN 溶液混合，平衡時 $[\text{Ag}^+]$ 約為多少？

- (A) 1.1×10^{-21} (B) 3.2×10^{-22} (C) 2.1×10^{-22} (D) 3.7×10^{-23} (E) 5.8×10^{-23}

答 (A)

解 反應前，溶液混合時，體積加倍故濃度要減半： $[\text{Ag}^+] = 0.1 \text{ M}$ ， $[\text{CN}^-] = 0.5 \text{ M}$

	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	+	$2\text{CN}^-(\text{aq})$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-(\text{aq})$	$K_c = 1.0 \times 10^{21}$
先假設完全反應	$(0.1 - 0.1) \text{ M}$		$(0.5 - 0.2) \text{ M}$		$+ 0.1 \text{ M}$	
反應初始	0 M		0.3 M		$+ 0.1 \text{ M}$	
反應過程	$+ x \text{ M}$		$+ 2x \text{ M}$		$- x \text{ M}$	
達平衡時	$x \text{ M}$		$0.3 + 2x \text{ M}$		$0.1 - x \text{ M}$	

得到 $K_c = 1.0 \times 10^{21} = \frac{(0.1-x)}{x(0.3+2x)^2}$ ，因 x 很小可忽略，故可將此式改寫為 $K_c = 1.0 \times 10^{21} = \frac{(0.1)}{x(0.3)^2}$ ，移項後即可得到 $x = 1.1 \times 10^{-21} \text{ M}$ ，故選(A)。

類題 已知 $\text{HCN}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{CN}^-(\text{aq})$ 的平衡常數 $K_c = 1.0 \times 10^{-10}$ ，則 0.01 M 的 HCN 水溶液中，含有 CN^- 濃度多少 M？

答 $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$

	$\text{HCN}(\text{aq})$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+(\text{aq})$	$+$	$\text{CN}^-(\text{aq})$	$K_c = 1.0 \times 10^{-10}$
反應初始	0.01 M		0 M		0 M	
反應過程	$- x \text{ M}$		$+ x \text{ M}$		$+ x \text{ M}$	
達平衡時	$0.01 - x \text{ M}$		$x \text{ M}$		$x \text{ M}$	

$K_c = 1.0 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{(0.01-x)}$ ，因 x 很小可忽略，

3. 含有固態物質的平衡系統：故可將此式改寫為 $K_c = 1.0 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.01}$ ，得到 $x = 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ 。

(1) 固態物質濃度取決於密度，故濃度可視為定值。

(2) 非固態物質的濃度（或分壓）應列於平衡常數式中，故需寫出。

例如： $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ $K_p = P_{\text{CO}_2}$

代表 CaCO_3 分解出的 CO_2 達一定量時，即可達到平衡，而非持續地完全分解。若 $P_{\text{CO}_2} > K_p$ ，則可於有 CaO 的環境下使平衡左移；反之若 $P_{\text{CO}_2} < K_p$ ，則 CaCO_3 會持續分解至 $P_{\text{CO}_2} = K_p$ 。

(3) 步驟

- ① 先利用 K_c 或 K_p 搭配理想氣體方程式解題步驟，計算出二氧化碳平衡時莫耳數。
- ② 寫出反應式，並由題意填入各物種初始莫耳數。
- ③ 反應向左或向右，判斷 CO_2 是否能達到平衡時的莫耳數。若 CO_2 可達到平衡時莫耳數，則系統處於平衡狀態，此時 CO_2 壓力 = K_p 。若 CO_2 不能達到平衡時莫耳數，則系統處於不平衡狀態，此時再依 $PV = nRT$ 求 CO_2 壓力。

範例 9 不勻相平衡的計算

〈相關題型：課後練習 3、10、15、20〉

$\text{CaCO}_3(\text{s})$ 分解為 $\text{CaO}(\text{s})$ 與 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的平衡反應式如下：

$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ，已知於 800°C 下，此反應的平衡常數 $K_p = 0.25 \text{ atm}$ ，請回答下列問題：

- (1) 取 1 mol 的碳酸鈣置入一 10 公升 的真空容器，並將此系統加熱至 800°C ，在此溫度下當反應達平衡時，容器內氣體的壓力應為多少大氣壓？
- (2) 承上題，於定溫下將此容器體積減半，並額外加入 1.1 atm 的氬氣，則當反應再度達到平衡時，容器內氣體總壓將變為多少大氣壓？
- (3) 承上題，定溫下再額外加入 0.1 mol 的 CaO 至此容器中，當系統再度達到平衡時，容器中 CaCO_3 、 CO_2 的莫耳數應如何變化（增加、減少、不變）？
- (4) 若改取 0.01 mol 的碳酸鈣置入此 10 公升 的真空容器，同樣將系統加熱至 800°C ，則在此溫度下反應達平衡時，容器內氣體的壓力應為多少大氣壓？

答 (1) 0.25 atm ；(2) 1.35 atm ；(3) 不變；(4) 0.088 atm

解 (1) 由 $PV = nRT$ ，可知 $0.25 \times 10 = n \times 0.082 \times (800 + 273)$ ， $n = 0.0284 \text{ mol}$ 。加入 1 mol 的 CaCO_3 ，則最多只能生成 0.0284 mol 的 CO_2 ，
總壓 = CO_2 分壓 = 0.25 atm 。

(2) 因 $K_p = P_{\text{CO}_2} = 0.25 \text{ atm}$ ，體積減半反應會向左移動至 $K_p = P_{\text{CO}_2} = 0.25 \text{ atm}$ ，再加入 $P_{\text{Ar}} = 1.1 \text{ atm}$ ，總壓 = $1.1 + 0.25 = 1.35 \text{ atm}$ 。

(3) 因 $K_p = P_{\text{CO}_2} = 0.25 \text{ atm}$ ，加入更多的 CaO 並不會影響平衡的移動，故莫耳數不變。

(4) 由 $PV = nRT$ ，可知 $P \times 10 = 0.01 \times 0.082 \times (800 + 273)$ ， $P = 0.088 \text{ atm}$ ，儘管此壓力不滿 0.25 atm ，但因碳酸鈣已經全數用盡，故此系統未達平衡。

▼小撇步

由固體分解產生氣體之反應，常考 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的反應，此類反應中，當 CO_2 的分壓 = K_p 時，反應即達到平衡，碳酸鈣的莫耳數會維持定值，無論壓縮或擴大容器體積，都不會改變系統壓力（除非碳酸鈣用盡）

類題 氯化銨於高溫下可分解成氯化氫與氨氣，反應式如下：



若在一密閉的 2 L 真空容器中，加入少量的氯化銨粉末，在高溫下當此系統壓力不再變化時發現仍有少許氯化銨粉末存在，則請問：

- (1) 此系統的氣體總壓為多少 atm ？
- (2) 若將容器壓縮至體積變為 1 L ，則系統的總壓變為多少 atm ？

答 (1) 0.2 atm ；(2) 0.2 atm

(1) $K_p = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}} = 0.01$ ，又因為此反應為 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g})$ ，所以產出的 NH_3 與 HCl 應該一樣多，故可得 $P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HCl}} = 0.1 \text{ atm}$ ，總壓為 0.2 atm 。

(2) 壓縮體積，瞬間壓力會上升，但平衡可向左移動至壓力變回原始之數值，故總壓仍為 0.2 atm 。

1-2

課後練習

單選題

- (C) 1. 下列反應於 1200 K 時達成平衡，其 K_c 等於 4.00， $\text{CO(g)} + 3 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_4\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$ ，若系統中 CO(g) 、 $\text{H}_2\text{(g)}$ 及 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 的濃度分別為 0.20 M、0.10 M 及 0.020 M，則 CH_4 的濃度為多少 M？

(A) 0.20 (B) 0.10 (C) 0.040 (D) 0.020 (E) 0.010

(1. 依反應式寫出平衡定律式： $K_c = \frac{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^3}$ ， $4.00 = \frac{[\text{CH}_4](0.02)}{(0.20)(0.10)^3}$ ， $[\text{CH}_4] = 0.040 \text{ M}$ ，故選(C)。)

- (D) 2. $\text{A}_2\text{(g)} + 3 \text{B}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{AB}_3\text{(g)}$ 反應在 727 °C 的分壓平衡常數為 K_p 時，其濃度平衡常數 (K_c) 應為何？

(A) $K_c = K_p$ (B) $K_c = \frac{1}{K_p}$ (C) $K_c = (1000 \text{ R}) K_p$

(D) $K_c = (1000 \text{ R})^2 K_p$ (E) $K_p = K_c (1000 \text{ R})$

(2. $K_p = K_c (\text{RT})^{\Delta n}$ ， Δn 為產物係數和－反應物係數和，本題中 $\Delta n = 2 - 4 = -2$ ，故 $K_p = K_c (\text{RT})^{-2}$ ，即 $K_c = K_p (\text{RT})^2$ ， $T = 727 + 273 = 1000$ 代入 $\Rightarrow K_c = K_p (1000 \text{ R})^2$ 。故選(D)。)

- (A) 3. $\text{CaCO}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ 在 1000 K 時之平衡壓力為 190 mmHg，將 10 克碳酸鈣置於 10.0 升的密閉瓶中加熱至 1000 K 而達平衡時，則未變化的碳酸鈣百分率為 (CaCO_3 分子量為 100)：

(A) 70 % (B) 50 % (C) 30 %

(D) 10 % (E) 5 %

(3. $P = P_{\text{CO}_2} = 190 \text{ mmHg} = 0.25 \text{ atm}$ ，由理想氣體方程式，可列式如下：

$$\frac{190}{760} \times 10 = n_{\text{CO}_2} \times 0.082 \times 1000,$$

$n_{\text{CO}_2} \doteq 0.03 \text{ mol}$ ， $W_{\text{CaCO}_3} = 0.03 \times 100 = 3 \text{ (g)}$ 。故選(A)。

- (B) 4. 下列各反應式的平衡常數 K_c 的表示法，何者正確？

(A) $\text{CaCO}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ ， $K_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$

(B) $\text{N}_2\text{(g)} + 3 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3\text{(g)}$ ， $K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$

(C) $\text{Pb(s)} + \text{Cu}^{2+}\text{(aq)} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}\text{(aq)} + \text{Cu(s)}$ ， $K_c = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{Cu}]}{[\text{Pb}][\text{Cu}^{2+}]}$

(D) $\text{MgF}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}\text{(aq)} + 2 \text{F}^-\text{(aq)}$ ， $K_c = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]$

(4. (A) $K_c = [\text{CO}_2]$ ；

(C) $K_c = \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ ；

(D) $K_c = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]^2$ 。
故選(B)。

- (B) 5. 下列哪一個反應的 K_c 值與 K_p 值相等？

(A) $\text{CaCO}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ (B) $\text{N}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO(g)}$

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

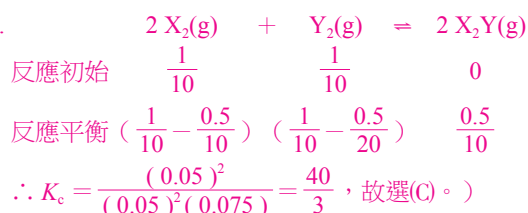
(D) $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$

(E) $\text{N}_2\text{(g)} + 3 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3\text{(g)}$

(5. 左右氣體係數相等，即 $\Delta n = 0$ 則 $K_p = K_c$ ，故選(B)。

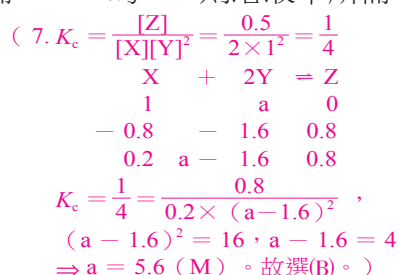
- (C) 6. 已知 1 莫耳 $X_2(g)$ 及 1 莫耳 $Y_2(g)$ 在體積為 10 升之容器中混合，定溫下反應達到平衡時，生成 0.5 莫耳之 $X_2Y(g)$ ，則 $2 X_2(g) + Y_2(g) \rightleftharpoons 2 X_2Y(g)$ 反應式之平衡常數 K_c 應為多少？

- (A) $\frac{3}{4}$ (B) $\frac{4}{3}$ (C) $\frac{40}{3}$
(D) $\frac{80}{3}$ (E) 2



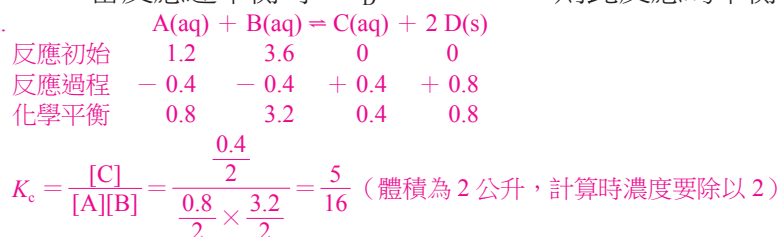
- (B) 7. 有一反應： $X(aq) + 2 Y(aq) \rightleftharpoons Z(aq)$ ，當溶液中 2.5 M 的 X 與 2 M 的 Y 反應，達平衡後，可得 0.5 M 的 Z；若欲由 1 M 的 X 製備 0.8 M 的 Z，則溶液中所需 Y 的最低初始濃度與下列何者最接近？

- (A) 4 M (B) 6 M
(C) 12 M (D) 18 M
(E) 24 M

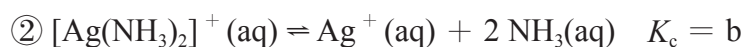
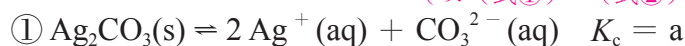


- (A) 8. 有反應 $A(aq) + B(aq) \rightleftharpoons C(aq) + 2 D(s)$ ，已知 2 升溶液中，A 與 B 的初含量為 $n_A = 1.2 \text{ mol}$ 、 $n_B = 3.6 \text{ mol}$ ，當反應達平衡時， $n_D = 0.8 \text{ mol}$ ，則此反應的平衡常數 K_c 為何？

- (A) $\frac{5}{16}$ (B) $\frac{1}{4}$ (C) $\frac{1}{20}$
(D) $\frac{1}{10}$ (E) $\frac{5}{32}$



- (C) 9. 已知下列兩反應式：



則 $Ag_2CO_3(s) + 4 NH_3(aq) \rightleftharpoons 2 [Ag(NH_3)_2]^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$ 的 K_c 為何？

- (A) ab^2 (B) a/b (C) a/b^2 (D) b/a^2 (E) b^2/a



多選題

- (B D) 10. 在 800°C 時，反應 $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ 之 $K_p = 190 \text{ mmHg}$ ，今於 8.8 升真空容器中充入下列各物質，保持溫度在 800°C ，哪幾項可維持 190 mmHg 之平衡壓力？(Ca = 40.0； $0.082 \times 1073 = 88$)

- (A) 1 克 $CaCO_3$ 及 0.44 克 CO_2 (B) 4.4 克 CO_2 及 5.6 克 CaO
(C) 4.4 克 CO_2 及 0.56 克 CaO (D) 3 克 $CaCO_3$
(E) 3 克 $CaCO_3$ 及 5.6 克 CaO

反應至 $n_{CO_2} = 0.025 \text{ mol}$ ，此時 $P_{CO_2} = 190 \text{ mmHg}$ ；(C)有 0.01 mol 的 CaO 與 0.1 mol 的

CO_2 ，故可向左反應至 $n_{CO_2} = 0.09 \text{ mol}$ 即停止，無法達平衡；(D) 3 克 $CaCO_3 \text{ mol} = 0.03 > 0.025$ 故可向左反應至 $n_{CO_2} = 0.025 \text{ mol}$ ，此時 $P_{CO_2} = 190 \text{ mmHg}$ ；(E) 3 克 $CaCO_3 \text{ mol} = 0.03 > 0.025$ 故可向左反應至 $n_{CO_2} = 0.025 \text{ mol}$ ，此時 $P_{CO_2} = 190 \text{ mmHg}$ ， CaO 並不影響此平衡。故選(B)(D)(E)。

- (B E) 11. 在 600°C 下，10 公升的容器中， $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ ，其平衡常數 $K_c = 625$ ，則容器中在下列哪些反應條件下，可使反應往產生三氧化硫的方向？

(A) 4 mol SO_3

$$(11. Q = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]})$$

(B) 2 mol SO_2 、2 mol O_2 及 2 mol SO_3

(A) 反應物不存在， $Q \rightarrow \text{極大} > K$ ，平衡向左移動；

(C) 2 mol SO_2 、0.01 mol O_2 及 3 mol SO_3

(B) $Q = \frac{(2/10)^2}{(2/10)^2(2/10)} < K$ ，平衡向右移動；

(D) 0.01 mol SO_2 、1 mol O_2 及 0.1 mol SO_3

(C) $Q = \frac{(3/10)^2}{(2/10)^2(0.01/10)} > K$ ，平衡向左移動；

(E) 2 mol SO_2 、3 mol O_2

(D) $Q = \frac{(0.1/10)^2}{(0.01/10)^2(1/10)} > K$ ，平衡向左移動；

(E) $Q = 0 < K$ ，平衡向右移動。故選(B)(E)。

- (C D) 12. 假設 ① $\text{A}_2(\text{g}) + 2\text{B}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{A}_2\text{B}_4(\text{g})$ 的反應熱為 ΔH_1 ，平衡常數為 K_1 ，

② $\frac{1}{2}\text{A}_2(\text{g}) + \text{B}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{AB}_2(\text{g})$ 的反應熱為 ΔH_2 ，平衡常數為 K_2 ，則在同溫時，

反應 $\text{AB}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{A}_2\text{B}_4(\text{g})$ 的反應熱 (ΔH) 及平衡常數 (K) 應各為何？

(A) $K = K_1^{\frac{1}{2}} \times K_2$ (B) $\Delta H = \Delta H_1 - 2\Delta H_2$

(C) $K = \frac{K_1^{\frac{1}{2}}}{K_2}$ (D) $\Delta H = \frac{1}{2}\Delta H_1 - \Delta H_2$

(E) $K = \frac{K_2^2}{K_1}$

(12. 式②逆寫： $\text{AB}_2 = \frac{1}{2}\text{A}_2 + \text{B}_2, -\Delta H_2, \frac{1}{K_2}$

式①除以二： $\frac{1}{2}\text{A}_2 + \text{B}_2 = \frac{1}{2}\text{A}_2\text{B}_4, +\frac{1}{2}\Delta H_1, K_1^{\frac{1}{2}}$

相加： $\text{AB}_2 = \frac{1}{2}\text{A}_2\text{B}_4, \Delta H = \frac{1}{2}\Delta H_1 - \Delta H_2, K = \frac{K_1^{\frac{1}{2}}}{K_2}$ ，故選(C)(D)。

- (B C) 13. 假設 A、B、C 為三種理想氣體，在一密閉容器中，此三種氣體在 27°C 時之初濃度及平衡濃度值如下表：

化合物	A	B	C
初濃度 (mol/L)	0.1	0.2	0
平衡濃度 (mol/L)	0.05	0.05	0.1

試問下列敘述哪些正確？

(A) 平衡時，A 之消耗速率必定等於 C 之生成速率

(13. 三物質的係數比為反應過程中濃度變化量比 = $0.05 : 0.15 : 0.1 = 1 : 3 : 2$ ，

因此可寫出反應式： $\text{A} + 3\text{B} \rightleftharpoons 2\text{C}$ 。

(B) 此一反應平衡時，系統之總壓力為 4.92 大氣壓

(A) A 之消耗速率為 C 生成速率的 $\frac{1}{2}$ ；

(C) 此一反應平衡時，B 氣體之分壓和 A 相同

(B) 總濃度 = $0.05 + 0.05 + 0.1 = 0.2 \text{ (M)}$ ， $P = C_M \times R \times T = 0.2 \times 0.082 \times 300 = 4.92 \text{ atm}$ ；

(D) 此一反應平衡時，氣體 C 之莫耳分率為 $\frac{1}{3}$

(C) $A = 0.05 \text{ M}$ ， $B = 0.05 \text{ M}$ ，故 A 之分壓和 B 相同；

(E) 平衡時，加入 A，則平衡向右， K_p 值增大

(D) $C = \frac{0.1}{0.05+0.05+0.1} = \frac{1}{2}$ ；

(E) 定溫下， K_p 為定值。故選(B)(C)。

◎ 非選題

14. 已知反應式 $\text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{COCl}_2\text{(g)}$ ，在 25°C 時的平衡常數 $K_c = 5 \times 10^9$ ，今在 10 公升的密閉容器中含 1 mol CO 與 2 mol 的 Cl_2 ，則求反應達平衡時，CO 的濃度為多少？

答案： $2 \times 10^{-10} \text{ M}$ (14.

	CO(g)	+	$\text{Cl}_2\text{(g)}$	=	$\text{COCl}_2\text{(g)}$	$K_c = 5 \times 10^9$
先假設完全反應	$(0.1 - 0.1) \text{ M}$		$(0.2 - 0.1) \text{ M}$		$+ 0.1 \text{ M}$	
反應初始	0 M		0.1 M		$+ 0.1 \text{ M}$	
反應過程	$+ x \text{ M}$		$+ x \text{ M}$		$- x \text{ M}$	
達平衡時	x M		$0.1 + x \text{ M}$		$0.1 - x \text{ M}$	

$$K_c = \frac{(0.1-x)}{x(0.1+x)}$$
，因 x 很小，故 $0.1 + x \approx 0.1 \text{ M}$ ， $0.1 - x \approx 0.1 \text{ M}$
 可得到 $x = \frac{1}{5 \times 10^9} = 2 \times 10^{-10}$ ，得 $[\text{CO}] = 2 \times 10^{-10} \text{ M}$ 。)

15. 在 727°C 時， $\text{CaCO}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ 的 $K_c = 6 \times 10^{-3}$ ，將 0.100 mol CaCO_3 置於 10 升的密閉容器中，溫度保持在 727°C 時，反應達到平衡狀態，求：

- (1) 此溫度下的 K_p 為多少（以 atm 表示）？
- (2) 此時平衡系中 CO_2 的莫耳數為若干？
- (3) 此時 CaCO_3 剩多少莫耳？

答案： (1) 0.492 atm；(2) $6 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ；(3) 0.04 mol
 (15. (1) $K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = 6 \times 10^{-3} \times (0.082 \times 1000)^1 = 0.492 \text{ atm}$
 (2) $K_c = [\text{CO}_2] = 6 \times 10^{-3} \text{ M}$ ， $6 \times 10^{-3} (\text{M}) \times 10 (\text{L}) = 6 \times 10^{-2} (\text{mol})$
 (3)

	$\text{CaCO}_3\text{(s)}$	=	CaO(s)	+	$\text{CO}_2\text{(g)}$
反應初始	0.1 mol				
反應過程	$- 0.06 \text{ mol}$		$+ 0.06 \text{ mol}$		$+ 0.06 \text{ mol}$
達平衡時	0.04 mol		0.06 mol		0.06 mol。

)

16. 將乙酸 (CH_3COOH) 60 克及乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 46 克混合後，加入數滴濃硫酸後加熱，最後會產生乙酸乙酯 ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) 58.7 克及水 12 克。請問：

- (1) 試寫出此反應的反應式。
- (2) 求乙酸乙酯的百分產率。
- (3) 試計算其平衡常數。

答案： (1) 酯化反應： $\text{CH}_3\text{COOH(l)} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\text{(l)} + \text{H}_2\text{O(l)}$ ；

(2) 66.7 %；(3) 4。 (16. (2) 乙酸莫耳數 = $\frac{60}{60} = 1 \text{ mol}$ ，乙醇莫耳數 = $\frac{46}{46} = 1 \text{ mol}$

生成的水莫耳數 = $\frac{12}{18} = \frac{2}{3} \text{ mol}$ ，產率 = $\frac{\frac{2}{3}}{1} \times 100\% = 66.7\%$ 。

(3) $K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{(\frac{2}{3})(\frac{2}{3})}{(\frac{1}{3})(\frac{1}{3})} = 4$ 。)

進階題

- (B) 17. 25°C 時 $2 \text{ Cl(g)} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{(g)}$ 之 $K_c = 1 \times 10^{38}$ ，若原有 $[\text{Cl}] = 1 \text{ M}$ ，則平衡時 Cl_2 之平衡濃度為何？

(A) 0.1 M (B) 0.5 M

(C) 1 M (D) 10^{-38} M

(17.

	2 Cl(g)	=	$\text{Cl}_2\text{(g)}$	$K_c = 1 \times 10^{38}$
先假設完全反應	$(1 - 1) \text{ M}$		$(+ 0.5) \text{ M}$	
反應初始	0 M		0.5 M	
反應過程	$+ 2x \text{ M}$		$- x \text{ M}$	
達平衡時	$2x \text{ M}$		$0.5 - x \text{ M}$	

$$K_c = \frac{(0.5-x)}{4x^2}$$
，因 x 很小 $0.5 - x \approx 0.5$ ，故可知道 $[\text{Cl}_2] \approx 0.5 \text{ M}$ 。
 故選(B)。

- (E) 18. Pu^{4+} 與 F^- 反應生成錯離子： $[\text{PuF}]^{3+} \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + \text{F}^-$ ， $K = 1.6 \times 10^{-7}$ ，在 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M Pu}^{4+}$ 溶液中，若將 F^- 濃度調度至 0.10 M 時， Pu^{4+} 之平衡濃度為若干 M ？

(A) 1.6×10^{-3} (B) 1.6×10^{-7} (C) 1.6×10^{-6} (D) 1.6×10^{-4} (E) 1.6×10^{-9}

(18. 看起來很複雜，但因為 K 很小幾乎不向右反應，原 $[\text{Pu}^{4+}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ 可直接將它視為 $[\text{PuF}^{3+}]$ 的濃度，調整後的 $[\text{F}^-]$ 也幾乎不受平衡移動影響維持 0.1 M ，直接將濃度代入平衡常數即可： $[\text{PuF}^{3+}] \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + \text{F}^-$ ， $K = 1.6 \times 10^{-7}$ ， $K_c = \frac{[\text{Pu}^{4+}][\text{F}^-]}{[\text{PuF}^{3+}]} = \frac{[\text{Pu}^{4+}](0.1)}{(1.0 \times 10^{-3})} = 1.6 \times 10^{-7}$ ，故可知 $[\text{Pu}^{4+}] = 1.6 \times 10^{-9}$ 。故選(E)。

- (A) 19. 在 27°C 下， 24.6 升的 N_2O_4 與 NO_2 混合氣體平衡時，壓力為 2.0 atm ，若 x 為 N_2O_4 與 NO_2 的莫耳數比值，則下列敘述何者正確？

(27°C 時 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ 的平衡常數 $K_p = 1.0$)

(A) $x \geq 1.0$ (B) $1.0 > x \geq 0.70$ (C) $0.70 > x \geq 0.40$ (D) $0.40 > x$

(19. 由 $PV = nRT$ ，可列式： $2 \times 24.6 = n \times 0.082 \times 300$ ，得 $n = 2 \text{ mol}$ 可假設 $\text{N}_2\text{O}_4 = x \text{ mol}$ ， $\text{NO}_2 = 2 - x \text{ mol}$ 。則 $K_c = \frac{[(2-x)/24.6]^2}{[x/24.6]} = K_p/RT = \frac{1}{24.6}$ ，整理後可得 $x^2 - 5x + 4 = 0$ ，得 $x = 1$ 。故選(A)。

- (D) 20. 將足量之固體氯化銨置入一容積為 164 升之真空容器中，加熱至 500 K 而達到下列平衡 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ ，此時容器內壓力為 0.060 大氣壓，若溫度維持不變，加入固體氯化銨及氨各 0.10 莫耳，再達平衡時，總壓力為多少大氣壓？

$$(20. K_p = P_{\text{NH}_3} \times P_{\text{HCl}} = \left(\frac{0.06}{2}\right) \times \left(\frac{0.06}{2}\right) = 9 \times 10^{-4}$$

(A) 0.15 (B) 0.14

$$\text{加入的氨壓力：} P_{\text{NH}_3} = \frac{0.1 \times 0.082 \times 500}{164} = 0.025$$

(C) 0.090 (D) 0.065

(E) 0.033

	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_3(\text{g})$	$+$	$\text{HCl}(\text{g})$
反應初始			$(0.03 + 0.025)$		(0.03)
反應過程			$-x$		$-x$
化學平衡			$0.055 - x$		$0.03 - x$

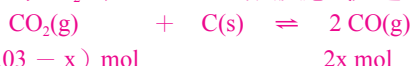
$(0.055 - x)(0.03 - x) = 9 \times 10^{-4}$ ， $x = 0.01$ ， $P_t = 0.045 + 0.02 = 0.065$ ，故選(D)。

21. 將 1.32 g CO_2 與 0.24 g 無定形碳同置於容器中，在 727°C 下保持體積 1.64 升，達成平衡後經測定該混合氣體重量為同狀況氫氣 18 倍，求在 727°C 下 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$ ， K_p 為何？

答案： $K_p = 1$

(21. 依題意原有 $n_{\text{CO}_2} = \frac{1.32}{44} = 0.03$ 莫耳， $n_c = \frac{0.24}{12} = 0.02$ 莫耳。因系統中僅含 CO_2 及 CO 兩種氣體，

且其平均分子量 $= 18 \times 2 = 36$ ，故假設 CO_2 在混合氣體之莫耳分率為 x ， CO 在混合氣體之莫耳分率為 $1 - x$ ，可列式： $44x + 28(1 - x) = 36$ ，得到 $x = 0.5$ ，代表兩種物質的莫耳數相等，因一開始加入的 CO_2 為 0.03 mol ，可由反應式知道：



$(0.03 - x) \text{ mol} \qquad 2x \text{ mol}$

因兩種物質的莫耳數相等，得 $x = 0.01 \text{ mol}$ 。即 CO 、 CO_2 皆為 0.02 mol ，其氣體總莫耳數為 0.04 mol 在 727°C 混合氣體的總壓假設為 P ，則由理想氣體方程式： $P \times 1.64 = 0.04 \times 0.082 \times 1000 \Rightarrow P =$

2 atm ，又因為兩物質莫耳分率相同，故 $P_{\text{CO}} = P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$ ， $K_p = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{P_{\text{CO}_2}} = 1 \text{ atm}$ 。

1-3

勒沙特列原理 (影響化學平衡的因素)



學習概念

1

平衡的破壞與移動 (配合課本 p.27)

1. 平衡的移動：

對於反應 $aA(aq) + bB(aq) \rightleftharpoons cC(aq) + dD(aq)$ ，或 $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons cC(g) + dD(g)$

其平衡常數： $K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$ 、 $K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$ 。

在反應的任意時刻，可定義反應商數： $Q_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$ ，或 $Q_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$ ，其中 $[]$ 、

P_X 為各物質任意時的濃度/分壓。反應商數可表示在任何時刻時反應的進行程度，當反應達到平衡時，反應商數恰與平衡常數相等 ($Q_c = K_c$)。當一系統達平衡後，若對於系統施加變因，可使得正逆反應速率改變，並破壞原本的平衡，此時的 $Q_c \neq K_c$ 。

(1) 若外加因素使 $r_{\text{正}} > r_{\text{逆}}$ ，則 $Q_c < K_c$ ，平衡向右移動，有利於生成物產生。

(2) 若外加因素使 $r_{\text{正}} < r_{\text{逆}}$ ，則 $Q_c > K_c$ ，平衡向左移動，有利於反應物產生。

2. 影響平衡的因素：

(1) 濃度與壓力：改變濃度或壓力可改變反應速率，使反應商數 Q 值與原本不同，而 K 值只受溫度影響，維持不變，故 $Q_c \neq K_c$ ，平衡遭到破壞。

(2) 溫度：改變溫度並不改變反應商數 Q_c ，但平衡常數 $K_c = \frac{k_1}{k_{-1}}$ ，又速率常數受溫度影響幅度不同，故平衡常數受溫度影響，使得 $Q_c \neq K_c$ ，平衡遭到破壞。

學習概念

2

勒沙特列原理 (配合課本 p.30)

法國化學家勒沙特列 (H. L. Le Châtelier, 1850 ~ 1936) 於 1884 年提出勒沙特列原理：在一達平衡的反應系統中，若加入可影響平衡的因素（濃度、壓力、溫度），則平衡會向抵銷此外在因素的方向移動，直到達成新的平衡為止。

1. 平衡移動的改變量通常不會完全抵銷原本外加因素所造成的改變，例如在下列反應中

$2\text{CrO}_4^{2-}(aq) + 2\text{H}^+(aq) \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$ ，若加入 K_2CrO_4 ，平衡可向右移動，但達到新平衡時，新的 CrO_4^{2-} 濃度仍會較原本的高。意即：平衡移動的影響不及外在因素的影響。

2. 平衡的移動方向可用反應商數 (Q_c) 判斷：

(1) 若 $Q_c > K_c$ ，則平衡向左移動。

(2) 若 $Q_c < K_c$ ，則平衡向右移動。

(3) 若 $Q_c = K_c$ ，則平衡不移動。

學習概念 3 濃度對平衡的影響 (配合課本 p.33)

1. 濃度對平衡的影響：

- (1) 增加反應物濃度或是減少生成物濃度時，平衡向右移動。
- (2) 增加生成物濃度或是減少反應物濃度時，平衡向左移動。
- (3) 因固體不列入平衡表示式，故加入固體不影響平衡的移動。

例：在 $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ 中，加入 AgCl(s) 不會影響平衡。

- (4) 加入水稀釋時，平衡向粒子數較多的方向移動。

例：在 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}(\text{aq})$ 中，加水會使平衡向左移動。

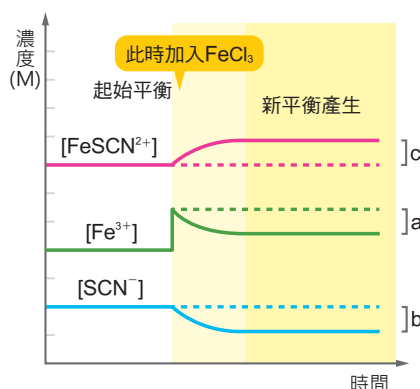
- (5) 若加入會與反應物、生成物反應的物質，則會消耗該物質而減少其濃度，進而使平衡向補充該物質方向移動。

例：在 $\text{Cu(s)} + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag(s)}$ 中，加入 NaCl 會使 $[\text{Ag}^+]$ 濃度下降，使平衡向左移動。

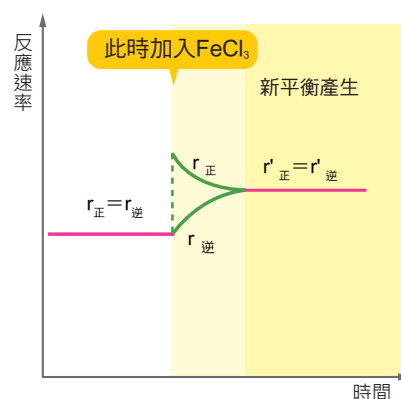
2. 實例說明：



①加入 FeCl_3	Fe^{3+}	SCN^-	FeSCN^{2+}
加入瞬間各物質濃度變化	↑	—	—
加入瞬間 Q_c 值	$Q_c = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}$ ，降低		
加入瞬間正逆反應速率變化	提高 (因 $[\text{Fe}^{3+}]$ 提高)		不變
平衡移動方向	$r_{\text{正}} > r_{\text{逆}}$ ， $Q_c < K_c$ 故平衡向右移動		
達平衡時，各物質濃度相對一開始時大小	較高 *	較低	較高



$$a : b : c = 1 : 1 : 1$$



小提醒

依照平衡常數定義， $K_c = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}$ ，因平衡向右移動，故 $[\text{FeSCN}^{2+}]$ 提高、 $[\text{SCN}^-]$ 降低。又因 K_c 不改變，故 $[\text{Fe}^{3+}]$ 必須較原本高，否則無法維持 K 不變。

②加入 NaOH	Fe^{3+}	SCN^-	FeSCN^{2+}
加入瞬間各物質濃度變化	↓ * 產生 沉澱	—	—
加入瞬間 Q_c 值	$Q_c = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}$ ，升高		
加入瞬間正逆反應速率變化	降低 (因 $[\text{Fe}^{3+}]$ 降低)		不變
平衡移動方向	$r_{\text{正}} < r_{\text{逆}}$ ， $Q_c > K_c$ 故平衡向左移動		
達平衡時，各物質濃度相對一開始時大小	較低 *	較高	較低

此時加入NaOH

起始平衡

新平衡產生

$[\text{FeSCN}^{2+}]$]c

$[\text{Fe}^{3+}]$]a

$[\text{SCN}^-]$]b

時間

$a : b : c = 1 : 1 : 1$

此時加入NaOH

新平衡產生

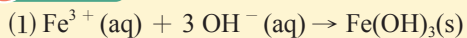
$r_{\text{正}} = r_{\text{逆}}$

$r_{\text{逆}}$

$r_{\text{正}}$

$r'_{\text{正}} = r'_{\text{逆}}$

時間

！ 小提醒

(2) 依照平衡常數定義， $K = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}$ ，因平衡向左移動，故 $[\text{FeSCN}^{2+}]$ 降低、 $[\text{SCN}^-]$ 提高。又因 K 不改變，故 $[\text{Fe}^{3+}]$ 必須較原本低，否則無法維持 K 不變。

範例 1**濃度對平衡的影響**

<相關題型：課後練習 8.>

在反應 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}(\text{aq})$ 中加入水，對於系統達平衡後的變化，下列哪些是正確的？

- (A) 平衡向右移動 (B) $[\text{Fe}^{3+}]$ 增加 (C) $[\text{FeSCN}^{2+}]$ 增加
(D) 逆反應速率減慢 (E) Fe^{3+} 莫耳數增加

答 (D)(E)**解** 解析詳見 P.175。**類題**

在反應 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}(\text{aq})$ 中加入等濃度的 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ ，對於此系統的變化，下列哪些是正確的？

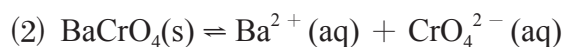
- (A) 平衡向右移動 (B) 平衡不移動 (C) $[\text{FeSCN}^{2+}]$ 增加
(D) $[\text{SCN}^-]$ 減少 (E) $[\text{Fe}^{3+}]$ 不變

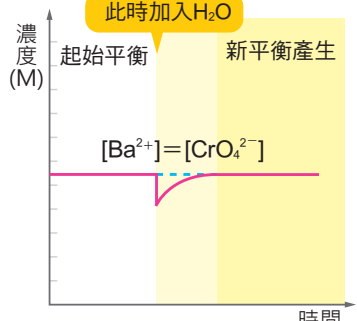
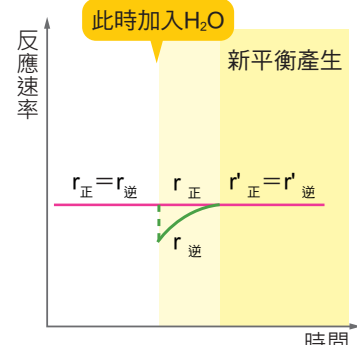
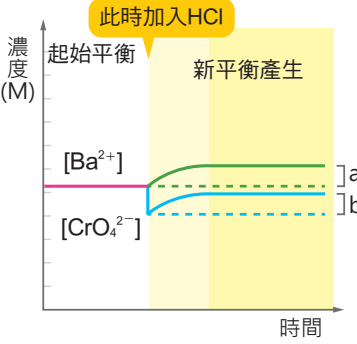
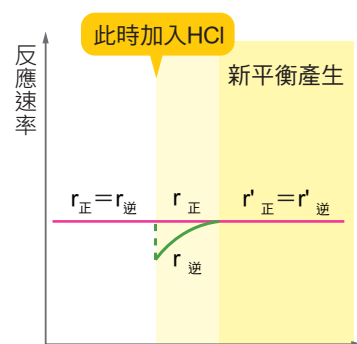
答 (B)(D)(E)

(A)(B) 因加入等濃度的 Fe^{3+} ，故此系統的 $[\text{Fe}^{3+}]$ 不變。而 $[\text{SCN}^-]$ 與 $[\text{FeSCN}^{2+}]$ 則是「等比例」降低。因此 Q 不變，平衡不移動；(C) 降低，故選 (B)(D)(E)。

！ 小提醒

$K = [\text{Ba}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}]$ ，加水後 $[\text{Ba}^{2+}]$ 與 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ 是「等量」降低，故兩者會一起提升至原本的濃度，以維持平衡常數數值不變



①加水	BaCrO ₄	Ba ²⁺	CrO ₄ ²⁻	
加入瞬間各物質濃度變化	—	↓	↓	
加入瞬間 Q _c 值	Q _c = [Ba ²⁺][CrO ₄ ²⁻]，降低			
加入瞬間正逆反應速率變化	不變	降低		
平衡移動方向	r _正 > r _逆 ，Q _c < K _c 平衡向右移動			
達平衡時，各物質濃度相對一開始時大小	—	不變*	不變*	
②加入 HCl	BaCrO ₄	Ba ²⁺	CrO ₄ ²⁻	
加入瞬間各物質濃度變化	—	—	↓ *	
加入瞬間 Q _c 值	Q _c = [Ba ²⁺][CrO ₄ ²⁻]，降低			a : b = 1 : 1
加入瞬間正逆反應速率變化	不變	降低		
平衡移動方向	r _正 > r _逆 ，Q _c < K _c 平衡向右移動			
達平衡時，各物質濃度相對一開始時大小	—	提高	降低	

！ 小提醒

鉻酸鉀（黃色）於酸性環境下會轉換成二鉻酸鉀（橘色）： $2\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 二鉻酸鉀（橘色）在鹼性環境下會轉換成鉻酸鉀（黃色）： $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

範例 2 固態難溶鹽類的平衡系統

〈相關題型：課後練習 15、19〉

在 $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ 平衡系統中，加入 NaCl(s) 對於此平衡系統的影響，下列哪些是正確的？

- (A)平衡向右移動 (B)系統中沉澱量增加 (C)達平衡後， $[\text{Ag}^+]$ 降低
(D)達平衡後， $[\text{Cl}^-]$ 降低 (E)達平衡後， K 變大

答 (B)(C)

解 (A)(B)(C)加入生成物→平衡向左移動，沉澱量增加，因 Ag^+ 會與 Cl^- 反應，故 $[\text{Ag}^+]$ 降低；(D)因 $K = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ ， K 不變，因 $[\text{Ag}^+]$ 降低，故 $[\text{Cl}^-]$ 仍然比原本高；(E)只有溫度會改變平衡常數；故選(B)(C)。

類題 對於平衡系統 $\text{Mg(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$ ，在系統中加入下列哪些物質會使平衡向右移動？

- (A)水 (B) NaOH(s) (C) HCl(aq) (D) $\text{Mg(OH)}_2(\text{s})$ (E) $\text{FeCl}_3(\text{s})$

答 (A)(C)(E)

(A)加水使離子濃度下降，平衡右移；(B)加入生成物使平衡往左移動；(C)加入鹽酸可與 OH^- 中和，平衡右移；(D) Mg(OH)_2 雖為反應物，但不列入 K 之表示式，故不影響平衡；(E)加入 Fe^{3+} 可與 OH^- 產生沉澱，平衡右移。故選(A)(C)(E)。

類題 對於平衡系統 $2\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)}$ ，下列何項措施會使平衡系往右移動而達到新的平衡？

- (A)加入 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{s})$ (B)加入 HCl(g) (C)加入 NaOH(s) (D)加入 $\text{Pb(NO}_3)_2(\text{s})$

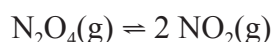
答 (B)

(A)加入生成物使平衡往左移動；(B)加入反應物使平衡往右移動；(C)加入 NaOH 會與 H^+ 中和，使平衡左移；(D)加入 Pb^{2+} 可與 CrO_4^{2-} 產生沉澱，平衡左移。故選(B)。

學習概念 4 壓力對平衡的影響 (配合課本 p.35)**1. 壓力對平衡的影響：**

- (1) 定溫下壓縮容器，增加系統壓力，則平衡向氣體係數總和較小的一方移動，以降低總壓。
- (2) 定溫下擴大容器，降低系統壓力，則平衡向氣體係數總和較大的一方移動，以提高總壓。
- (3) 當反應式左右兩邊氣體係數總和相等時，增加、減少系統壓力不影響平衡。
例：在 $2\text{HI(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ 中，加壓、減壓並不會影響平衡。
- (4) 定溫定容下加入一不參與反應氣體，雖總壓變大，但各成分分壓不變，故平衡不移動。
- (5) 定溫定壓下加入一不參與反應氣體，總壓不變，各成分分壓減少，平衡向氣體係數總和較大的一方移動。(與擴大容器、減壓的情形相同)

2. 實例說明：



! 小提醒

儘管平衡向左移動， NO_2 分壓會下降。但因 K 值不變，且 N_2O_4 分壓增加，故 NO_2 分壓也必須比原本高以維持 K_c 值不變。

1

(1)加壓	N_2O_4	NO_2	此時加壓 新平衡產生 濃度 (M) 時間 $a : b = 1 : 2$	
加壓瞬間各物質分壓變化	↑ (等倍率)	↑ (等倍率)		
加壓瞬間 Q_c 值	$Q_c = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$ ，提高			
加壓瞬間正逆反應速率變化	提高 (較少)	提高 (較多)		
平衡移動方向	$r_{\text{正}} < r_{\text{逆}}$ ， $Q_c > K_c$ 平衡向左移動		此時加壓 新平衡產生 反應速率 時間	
達平衡時，各物質分壓相對一開始時大小	提高	提高 *		
(2)減壓	N_2O_4	NO_2		
減壓瞬間各物質分壓變化	↓ (等倍率)	↓ (等倍率)		
減壓瞬間 Q_c 值	$Q_c = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$ ，降低		此時減壓 新平衡產生 濃度 (M) 時間 $a : b = 1 : 2$	
減壓瞬間正逆反應速率變化	降低 (降較少)	降低 (降較多)		
平衡移動方向	$r_{\text{正}} > r_{\text{逆}}$ ， $Q_c < K_c$ 平衡向右移動			此時減壓 新平衡產生 反應速率 時間
達平衡時，各物質分壓相對一開始時大小	降低	降低 *		

! 小提醒

儘管平衡向右移動， NO_2 分壓會回升。但因 K_c 值不變，且 N_2O_4 分壓較原本的少，故 NO_2 分壓也必須比原本低以維持 K_c 值不變。

(3) 常見的系統加壓、減壓關鍵字

加壓方法	壓縮體積、定容下加入反應物+生成物氣體
減壓方法	擴大體積、定容下抽出反應物+生成物氣體、定壓下加入不反應氣體 (如 N_2 、 He)

範例 3 壓力對平衡的影響

〈相關題型：課後練習 1.、3.〉

在可伸縮的容器中存在一平衡系統 $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ ，關於此系統，下列敘述哪些是正確的？

- (A) 定容下加入氫氣，則平衡向右移動
- (B) 在系統中加入水，則平衡不移動
- (C) 將容器壓縮後， NH_3 的莫耳數漸漸增加
- (D) 定壓下灌入氫氣，達新平衡後氫氣分壓較灌入前高
- (E) 定容下灌入氫氣，平衡漸漸向左移動

答 (A)(C)

解 (A) 加入反應物使平衡往右移動；

(B) 加水後，因 NH_3 可溶於水，產物濃度下降，平衡往右移動；

(C) 體積壓縮後，因左氣體係數 > 右氣體係數，故平衡往右移動；

(D) 定壓下灌入氫氣視同擴大體積，平衡向左移動，但擴大體積導致 P_{N_2} 下降，其影響較平衡移動大，故 P_{N_2} 依然下降；

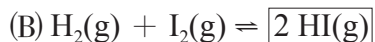
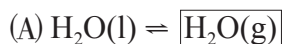
(E) 定容下灌入氫氣，對於各物質而言分壓不變，故平衡不移動。故選(A)(C)。

類題 對於平衡系統 $2 HCl(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Cl_2(g)$ 而言，下列敘述哪些正確？

- (A) 在系統中加水，平衡會向左移動
- (B) 在系統中灌入 $NH_3(g)$ ，平衡會向右移動
- (C) 將容器體積減半，平衡系統不會移動，各物質濃度和壓縮前相同
- (D) 定容下加入氫氣，平衡系統不會移動，各物質濃度和壓縮前相同
- (E) 將容器體積減半，平衡系統不會移動，但正、逆反應速率加快

答 (A)(D)(E) (A) 水可溶解 HCl ，使平衡左移；(B) NH_3 可與 HCl 進行中和反應，使平衡左移；(C)(E) 因左氣體係數 = 右氣體係數，故壓縮體積不會影響平衡，但會使反應速率增快，也會使物質濃度增加；(D) 定容下加入不反應氣體，對濃度並無影響，也不影響平衡移動。故選(A)(D)(E)。

類題 下列各平衡系中，框內物質的原平衡濃度為 C_1 ，定溫下將系統容積減半後的新平衡濃度為 C_2 ，其比值 $= C_2/C_1$ ，則比值為 $1 < C_2/C_1 < 2$ 的有哪些？



(A)因 $K = [H_2O]$ ，故改變體積後濃度仍然不變， $C_2/C_1 = 1$ ；

(B)因左右氣體係數和相等，故壓縮後平衡不移動， $C_2/C_1 = 2$ ；

(C)因左氣體係數 $>$ 右氣體係數，故壓縮後平衡會往右移動，使 H_2 些微減少，但不會比原本少，故 $1 < C_2/C_1 < 2$ ；

(D)因左氣體係數 $<$ 右氣體係數，故壓縮後平衡會往左移動，使 PCl_3 些微減少，但不會比原本少，故 $1 < C_2/C_1 < 2$ ；

(E)因 $K = [CO_2]$ ，故改變體積後濃度仍然不變， $C_2/C_1 = 1$ 。

故選(C)(D)。

答 (C)(D)

學習概念 5 溫度對平衡的影響 (配合課本 p.39)

1. 平衡常數與速率常數：

對於一可逆反應，其正反應的速率常數為 $k_{正}$ 、逆反應的速率常數為 $k_{逆}$ ，可知平衡常數

$K_c = \frac{k_{正}}{k_{逆}}$ ，為反應速率常數的比值。

反應類型	吸熱反應	放熱反應
加熱後 $k_{正}$	提升較多	提升較少
加熱後 $k_{逆}$	提升較少	提升較多
$K_c = \frac{k_{正}}{k_{逆}}$	較原本大	較原本小
原 Q __ 新 K_c	$<$	$>$
平衡移動	向右	向左

2. 溫度對平衡的影響：

- (1) 溫度升高時，因分子動能增加，故正、逆反應速率皆加快；但吸熱方向的速率增加較多，因此平衡朝吸熱方向移動。
- (2) 溫度降低時，因分子動能減少，故正、逆反應速率皆減慢；但吸熱方向的速率減少較多，因此平衡朝放熱方向移動。

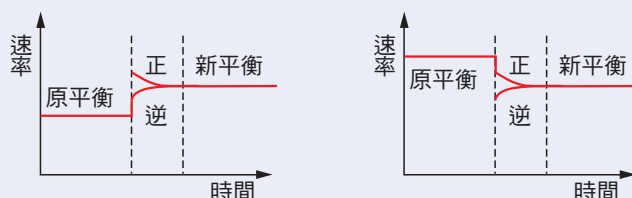
例： $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g}) \quad \Delta H > 0$

(1)加熱	N_2O_4 (正反應)	NO_2 (逆反應)	此時升溫 起始平衡 新平衡產生 P_{NO_2} $P_{\text{N}_2\text{O}_4}$ a : b = 1 : 2
活化能高低	高	低	
加熱瞬間速率常數變化	變大 (較多)	變大 (較少)	
加熱瞬間平衡常數 K_c 變化	$K_c = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$ ，變大		
加熱瞬間各物質濃度變化	大致上 不變	大致上 不變	
加熱瞬間 Q_c 值	幾乎不變		
平衡移動方向	原本： $Q_c = K_c$ 變化後： $Q_c < K_c$ 平衡向右		
達平衡時，各物質分壓相對一開始時大小	降低	增加	
(2)降溫	N_2O_4 (正反應)	NO_2 (逆反應)	此時降溫 起始平衡 新平衡產生 P_{NO_2} $P_{\text{N}_2\text{O}_4}$ a : b = 1 : 2
活化能高低	高	低	
降溫瞬間速率常數變化	變小 (降較多)	變小 (降較少)	
降溫瞬間平衡常數 K_c 變化	$K_c = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$ ，變小		
降溫瞬間各物質濃度變化	大致上 不變	大致上 不變	
降溫瞬間 Q_c 值	幾乎不變		
平衡移動方向	原本： $Q_c = K_c$ 變化後： $Q_c > K_c$ 平衡向左		
達平衡時，各物質分壓相對一開始時大小	增加	降低	

範例 4 壓力、溫度對平衡的影響

〈相關題型：課後練習 4、6、9、10〉

反應 $aA(g) \rightleftharpoons bB(g)$ 已達平衡，若定壓下突然升高溫度，則反應速率如圖(一)；而定溫下突然減壓時，反應速率如圖(二)。由此可知此反應為：



圖(一)

圖(二)

- (A) 吸熱反應且 $a > b$ (B) 吸熱反應且 $a < b$ (C) 放熱反應且 $a = b$
(D) 放熱反應且 $a > b$ (E) 放熱反應且 $a < b$

答 (B)

解 (1) 定壓下加熱， $r_{\text{正}}$ 、 $r_{\text{逆}}$ 皆增大，且有利於吸熱方向，由圖可知 $r_{\text{正}} > r_{\text{逆}}$ ，故可得知：正反應吸熱，逆反應為放熱；(2) 定溫下減壓，則濃度減小， $r_{\text{正}}$ 、 $r_{\text{逆}}$ 皆減小，且有利於係數和大的方向，由圖可知 $r_{\text{正}} > r_{\text{逆}}$ ，故可知生成物的係數較大。故選(B)。

類題 有一反應為 $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons cC(g) + dD(g)$ 。在定容下，產物 C 之分壓在 200 °C 時比在 300 °C 時為大，且使容器體積縮小時，C 之莫耳數增加，則下列何者正確？

- (A) $a + b > c + d$ ， $\Delta H > 0$ (B) $a + b > c + d$ ， $\Delta H < 0$
(C) $a + b < c + d$ ， $\Delta H > 0$ (D) $a + b < c + d$ ， $\Delta H < 0$

答 (B)

(產物 C 分壓在 200 °C 較大，表示高溫時反應向左，故逆反應為吸熱，正向為放熱反應， $\Delta H < 0$ 又因體積縮小，C 莫耳數增加，反應向右，向右為往係數和較小的方向，故 $a + b > c + d$ ，故選(B)。

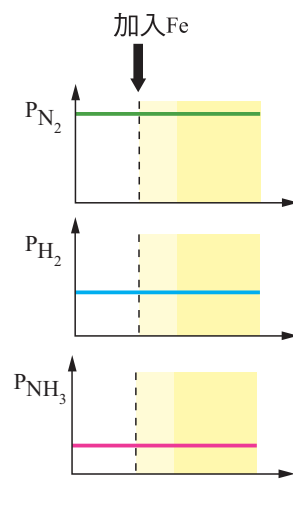
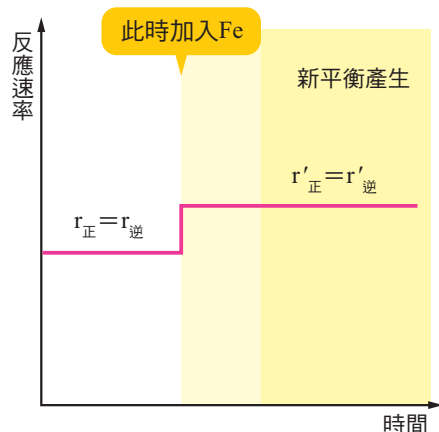
學習概念 6 催化劑對平衡的影響 (配合課本 p.42)

1. 催化劑對平衡的影響：

- (1) 平衡系統中，加入催化劑會等量增加正、逆反應速率，故平衡不受影響 K 值亦不改變。
- (2) 催化劑不改變平衡狀態，但可減短達到平衡的時間。

2. 變化圖與實例：

以哈柏法製氨為例： $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$



學習概念 7 平衡的應用—哈柏法製氨 (配合課本 p.43)

1. 反應式： $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -92 \text{ kJ}$

2. 反應條件：

(1)高壓	左係數>右係數，高壓可使平衡向右移動	實際壓力約 200 至 600 atm
(2)高溫	低溫反應易向右移動，但反應速率慢 高溫反應易向左移動，但反應速率快	實際溫度約 400 °C
(3)催化劑	為使反應速率加快，加入催化劑、助催化劑	催化劑：Fe 助催化劑：K ₂ O、Al ₂ O ₃ 、Fe ₂ O ₃

※ 哈柏法製氨成功地將氮氣轉變為氨，可進一步用於製造含氮肥料，對於糧食危機的緩解功不可沒！

！ 小提醒

依照勒沙特列原理，哈柏法製氨在高壓、低溫的環境下，產率應該最高。但是化學與化工的考量仍有不同，如何在有限的時間、成本下高效率地產出最多的產物，更是重要的考量之一，因此現在進行哈柏法製氨多用高溫、高壓、催化劑的環境來增加生產效率。

範例 5 哈柏法製氨

〈相關題型：課後練習 2、16、17〉

哈柏法製氨 $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -92 \text{ kJ}$ 反應中，用催化劑 Fe₂O₃ 在約 500 °C 下反應，關於此反應下列敘述哪些正確？

- (A) 加入催化劑可使向左、向右的反應速率皆增加
- (B) 加入催化劑可降低正反應的活化能、增加逆反應的活化能
- (C) 對此反應加熱，可提升 NH₃ 的產率
- (D) 定溫下壓縮此系統，可提升 NH₃ 的產率
- (E) 定壓下加入 He，可提升 NH₃ 的產率

答 (A)(D)

解 (A) 加入催化劑可加速反應速率；(B) 加入催化劑可同時降低正、逆反應的活化能；(C) 此反應為放熱反應，加熱會使反應往左移動，產率下降；(D) 因左氣體係數和 > 右氣體係數和，故加壓可使反應往右移動；(E) 定壓下加入 He 視同擴大容器體積，使系統往左移動。故選(A)(D)。

類題 哈柏法中 $3 \text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g}) + 92 \text{ kJ}$ ，平衡系統的體積不變，提高反應器內之溫度，則下列哪些亦隨之增加？

- (A) 反應速率 (B) NH₃ 的產率 (C) 平衡常數 (D) N₂ 的平衡濃度 (E) 平衡系之總壓力

答 (A)(D)(E)

(提高溫度，會提高反應速率，也會讓平衡往左移動。因此(B) NH₃ 產率下降，(C) 平衡常數會變小。故選(A)(D)(E)。)

範例 6 平衡移動判斷

〈相關題型：課後練習 7、12、13、14〉

在下列平衡系中，（ ）所加措施，可使反應不向右移以達新平衡的為何者？

- (A) $\text{I}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}^-(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$ (加入四氯化碳)
 (B) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ (加入 CaO)
 (C) $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{s})$ (加入固體 AgNO_3)
 (D) $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq})$ (加入固體 NaOH)
 (E) $\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ (加入水)

答 (B)

解 (A)四氯化碳會溶解水中的 I_2 ，使平衡右移；(B) CaO 不列入 K_c 表示法，不影響平衡；(C)加入反應物，平衡右移；(D)加入 OH^- 可與 Fe^{3+} 結合，使產物濃度下降，平衡右移；(E)加水使產物濃度下降，平衡右移。故選(B)。

類題 下列平衡系統中關於新平衡與原平衡比較，哪些正確？

選項	化學反應式	改變條件	新平衡與原平衡比較
(A)	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	定溫下擴大體積	$\text{CO}_2(\text{g})$ 的莫耳數減少
(B)	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HBr}(\text{g})$	定溫、定壓下加入氫氣	$[\text{H}_2]$ 減小
(C)	$\text{HF}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{F}^-(\text{aq})$	定溫下添加水	$[\text{F}^-]$ 增大
(D)	$\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq})$	定溫下添加 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$	$[\text{I}^-]$ 不變
(E)	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	定溫下縮小體積	$[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$ 不變

答 (B)(E)

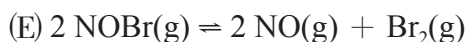
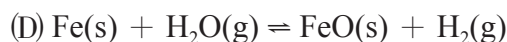
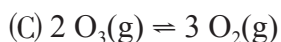
(A)定溫下擴大體積，使 CO_2 的壓力減小，平衡向右移動， $\text{CO}_2(\text{g})$ 的莫耳數增加，但 $[\text{CO}_2(\text{g})]$ 不變；(B)定溫、定壓下加入氫氣，體積變大，故 $[\text{H}_2]$ 減小；(C)定溫下添加水，所有物種濃度均下降，平衡雖向右移動，但 $[\text{F}^-]$ 仍比原來小；(D)定溫下添加 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$ ， $[\text{Pb}^{2+}]$ 增加，平衡向左移動，故 $[\text{I}^-]$ 減少；(E)定溫下，水的飽和蒸氣壓為定值。故選(B)(E)。

1-3

課後練習

單選題

- (A) 1. 定溫下將下列平衡系的體積膨脹，何者的平衡會向左移？



(1. 體積增大，平衡往氣體係數和的一方移動。(A)係數為 $1 \rightarrow 0$ ；(B)係數為 $0 \rightarrow 2$ ；(C)係數為 $2 \rightarrow 3$ ；(D)係數為 $1 \rightarrow 1$ ；(E)係數為 $2 \rightarrow 3$ 。故選(A)。)

- (A) 2. 右圖是有關 $\text{N}_2\text{(g)} + 3 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3\text{(g)}$ ，因某種因素影響而引起之濃度變化，下列何種變因正確？

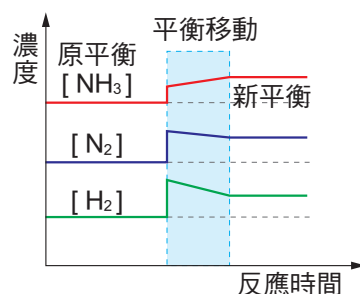
(A) 定溫下壓縮體積

(B) 定容下升高溫度

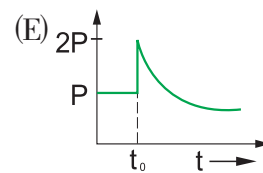
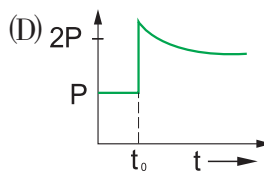
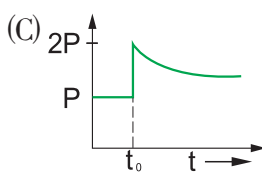
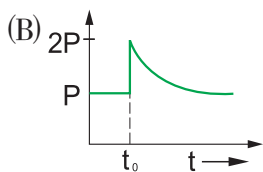
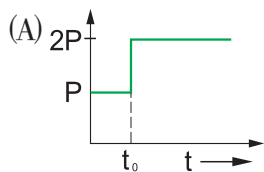
(C) 定溫定壓下，通入 He(g)

(D) 定溫定容下，通入 He(g)

(E) 定容下降低溫度 (2. 因為濃度在瞬間均增大，表示是因體積變小造成，而後 $[\text{NH}_3]$ 繼續上升，而 $[\text{N}_2]$ 與 $[\text{H}_2]$ 均降低，表示平衡右移，故選(A)。)



- (B) 3. 下列平衡系統中 $\text{CaCO}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ 僅含有足量的 $\text{CaCO}_3\text{(s)}$ 、 CaO(s) 及 $\text{CO}_2\text{(g)}$ 。原壓力為 P ，體積為 V ，在 t_0 時間，容器體積減半為 $\frac{1}{2}V$ ，並維持為 $\frac{1}{2}V$ 。若固體所占體積可忽略，且溫度維持不變，則下列關係圖何者正確？



(3. 由於 K_p 值不變，且 $K_p = P_{\text{CO}_2}$ ，故系統之壓力會回到初始值，故選(B)。)

- (C) 4. 某一化學反應 $m \text{X(g)} \rightleftharpoons n \text{Y(s)} + p \text{Z(g)}$ 已達平衡，若壓力增高或升高溫度， Z 的產率會增加，則下列有關此反應的敘述，何者正確？

(A) 此反應為放熱反應，且 $p > m$ (B) 此反應為放熱反應，且 $p < m$

(C) 此反應為吸熱反應，且 $p < m$ (D) 此反應為吸熱反應，且 $p > m$

(E) 條件不足，無法判斷 (4. 加壓及升溫有利於 Z 生成，代表左氣體係數 $>$ 右氣體係數，即 $m > p$ 又因為升溫有利於 Z 生成，可知 $\Delta H > 0$ 。故選(C)。)

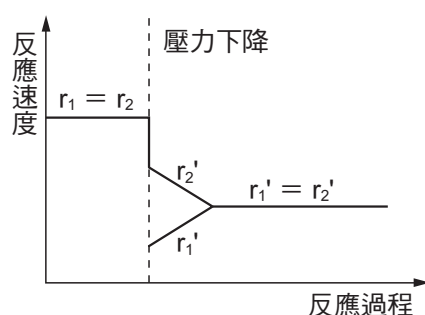
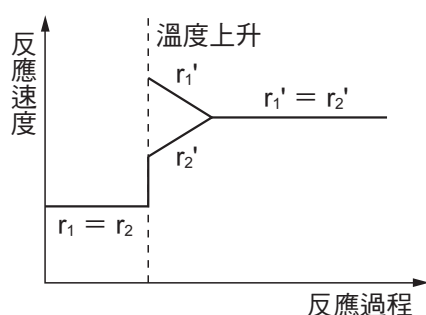
- (D) 5. 某一反應 $A(g) = B(g) + C(g)$, k_1 為正向速率常數, k_2 為逆向速率常數: 其正向活化能為 200 kJ/mol , 逆向活化能為 100 kJ/mol , 當溫度增加時, k_1 變為 k_1' , k_2 變為 k_2' , 則下列何者正確?

(A) $k_1' > k_1, k_2' < k_2$ (B) $k_1' < k_1, k_2' > k_2$ (C) $\frac{k_1}{k_2} > \frac{k_1'}{k_2'}$

(D) $\frac{k_1'}{k_2'} > \frac{k_1}{k_2}$

(5. $\Delta H = \text{正向活化能} - \text{逆向活化能} = 200 - 100 = 100 \text{ kJ/mol} > 0$, 為吸熱反應。溫度上升後, 正、逆反應速率常數均增加, 故 $k_1' > k_1, k_2' > k_2$, 又活化能較大的反應, 受溫度影響較大, 故 $\frac{k_1'}{k_2'} > \frac{k_1}{k_2}$ 。故選(D))

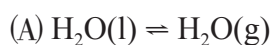
- (D) 6. 下列反應式, 其反應速率 (r_1, r_1' 為正反應速率, r_2, r_2' 為逆反應速率) 隨溫度、壓力之關係與下圖較為接近者為何?



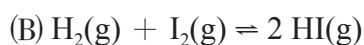
- (A) $N_2(g) + 3 H_2(g) = 2 NH_3(g) + 92 \text{ kJ}$
 (B) $2 C(s) + 3 H_2(g) = C_2H_6(g) \quad \Delta H = -80 \text{ kJ}$
 (C) $H_2(g) + I_2(g) = 2 HI(g) \quad \Delta H = 26 \text{ kJ}$
 (D) $N_2(g) + 2 O_2(g) = N_2O_4(g) \quad \Delta H = 75.7 \text{ kJ}$
 (E) $N_2O_4(g) = N_2(g) + 2 O_2(g) + 75.7 \text{ kJ}$

(6. (1)由左圖判斷: 溫度升高時, 正、逆反應速率均變快, 且 $r_1' > r_2'$, 表示向右方進行的為吸熱反應。
 (2)由右圖判斷: 反應容積增加 (即壓力減小) 時, 正、逆反應速率均變慢, 且 $r_2' > r_1'$, 代表正反應速率降低較多, 反應式左右氣體係數和較大。滿足(1)(2)之反應為(D), 故選(D))

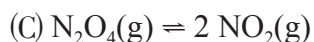
- (D) 7. 下列平衡系中, 畫線物質的平衡濃度 C_1 (mol/L) 與定溫下將物系容積減半後的新平衡濃度 C_2 (mol/L) 之比值為 $\frac{C_2}{C_1} > 2$ 的是何者?



(7. 容積減半後, 濃度變兩倍, 平衡往係數和小的方向移動。



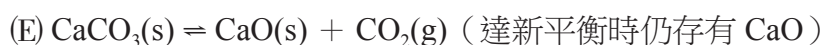
(A)定溫下, $H_2O(g)$ 飽和蒸氣壓為定值, 故 $[H_2O(g)]$ 為定值 $\Rightarrow \frac{C_2}{C_1} = 1$;



(B)前後氣體係數和相等, 故容積減半後平衡不移動 $\Rightarrow \frac{C_2}{C_1} = 2$;



(C)容積減半後平衡向左移, 故 $1 < \frac{C_2}{C_1} < 2$; (D)容積減半後, 平衡



向右移, 故 $\frac{C_2}{C_1} > 2$; (E)定溫下, P_{CO_2} 為定值, 故 $\frac{C_2}{C_1} = 1$ 。故選(D))

- (C) 8. 有關 $2 CrO_4^{2-}(aq) + 2 H^+(aq) = Cr_2O_7^{2-}(aq) + H_2O(l)$ 化學反應平衡式的敘述, 下列何者正確?

(A)加入 HCl , 平衡向左移動

(B)反應達平衡時橙紅色一定較深

(C)加入硝酸鉍溶液時, 反應向左移動

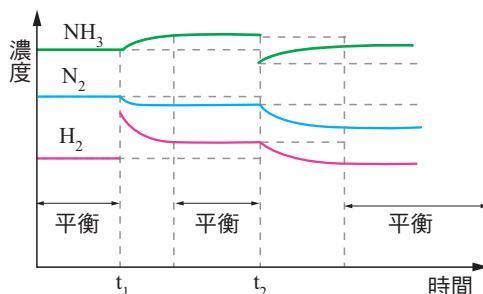
(D)加入 $NaOH$ 時, 溶液偏向橙紅色

(E)顏色呈橙紅色時, 表示溶液中已沒有 CrO_4^{2-}

(8. (A)加入反應物, 平衡右移; (B)不一定, 需由濃度判斷; (C) Ba^{2+} 與 CrO_4^{2-} 會沉澱: $Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4 \downarrow$, 因此 $[CrO_4^{2-}] \downarrow$, 平衡左移; (D) OH^- 會與 H^+ 中和, 導致系統 $[H^+] \downarrow$, 平衡左移, 顏色偏向黃色; (E)為平衡狀態時, 反應物與生成物皆存在。故選(C))

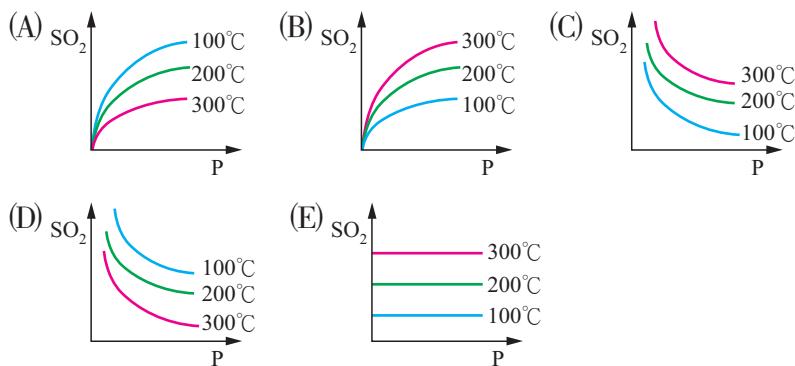
- (A) 9. 已知 $2\text{NH}_3(\text{g}) = 3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$ 為吸熱反應，今在上述平衡系中進行下表所(A)~(E)五組實驗，則何者可以符合右圖之關係？

實驗時刻	t_1	t_2
(A)	加入 H_2	移去 NH_3
(B)	加入 H_2	降低溫度
(C)	減小體積以 增大總壓	充入 $\text{He}(\text{g})$ ， 保持體積不變
(D)	升高溫度	移去 NH_3
(E)	移去 N_2	移去 NH_3



(9. 於 t_1 瞬間， $[\text{H}_2]$ 劇增， $[\text{NH}_3]$ 、 $[\text{N}_2]$ 瞬間不變，隨後 $[\text{H}_2]$ 、 $[\text{N}_2]$ 略降， $[\text{NH}_3]$ 略升，代表平衡往左移動，故 t_1 時，應是在系統中加入 H_2 。於 t_2 瞬間， $[\text{NH}_3]$ 驟減，而後增加， $[\text{H}_2]$ 、 $[\text{N}_2]$ 濃度皆減小。代表可能移去 NH_3 。故選(A。)

- (C) 10. 反應 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g}) + 180\text{ kJ}$ ，若以 SO_2 的體積百分率為縱軸，總壓為橫軸，則下列哪一個圖線關係適合用來說明此反應的平衡變化？



(10. (1)此反應為放熱反應，則溫度愈高平衡愈向左移， SO_2 百分率愈高。

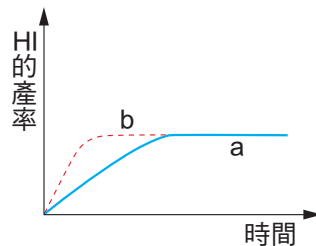
(2)反應物的係數總和大於生成物，則壓力愈高，平衡愈向生成物移動，則 SO_2 百分率愈低。故選(C。)

多選題

- (B E) 11. 反應 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2\text{HI}(\text{g}) + 42\text{ kJ}$ 反應速率與時間之關係如右圖，請問關於此實驗，改變的因素有哪些？

(改變前為 a，改變後為 b)

- (A)升高溫度 (B)加入催化劑
(C)擴大容器體積 (D)加入 H_2
(E)壓縮容器體積



(11. 因為瞬間正逆反應速率等量增加，且此反應的係數和相等，故為加催化劑或加壓（縮小體積）。

(A)加熱會使正逆反應速率不等量增加；(C)擴大容器體積會使反應速率減慢；(D)加入 H_2 只會加快正反應速率，產率也會增加。故選(B)(E。)

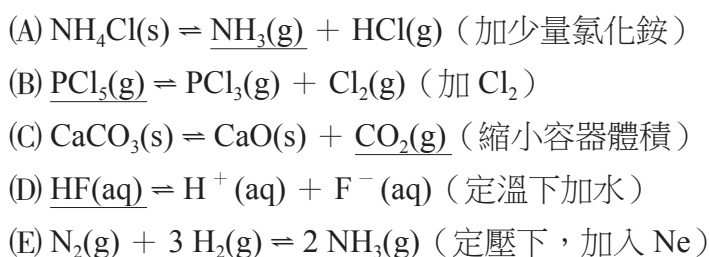
- (A B) 12. $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 平衡系中，下列哪些方法可使平衡系之顏色加深？

C

- (A)升高溫度 (B)縮小體積 (C)加入 $\text{NO}_2(\text{g})$
(D)定容下加入 Ar (E)加入催化劑

(12. $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ 為吸熱反應。(A)升高溫度，平衡向右， $[\text{NO}_2]$ 增大，故顏色加深；(B) $[\text{NO}_2]$ 增大，平衡雖向左，但 $[\text{NO}_2]$ 仍較原來大，故顏色加深；(C)加入 $[\text{NO}_2]$ ，平衡向左，但 $[\text{NO}_2]$ 仍較原來大，故顏色加深；(D)分壓不變，故顏色不變；(E)加入催化劑不影響平衡，顏色不變。故選(A)(B)(C。)

- (D E) 13. 下列平衡系採用括弧內的措施達成平衡後，畫線物質的莫耳濃度會減少的是哪些選項？

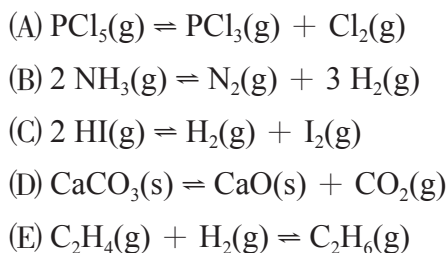


(13. (A) $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ 濃度不變，不影響平衡常數，故平衡不動；(B) 加入生成物，平衡左移，濃度增加；(C) $K_c = [\text{CO}_2]$ ，濃度不變；(D) 勻相平衡加水稀釋，各物種濃度均下降；(E) 定壓加 Ne 視為體積膨脹，故各物種濃度、分壓均下降。故選(D)(E)。)

- (A D) 14. 下列五個反應式，哪些同時具有(甲)、(乙)所敘述的性質？

(甲) 當反應達平衡後，增加反應容器的體積，可使反應向右移動。

(乙) 若將反應溫度由 300 K 提高到 600 K，其壓力平衡常數和濃度平衡常數的比值 (K_p/K_c) 變為原來的兩倍。



(14. (甲) 增大反應容器體積，則平衡趨向氣態成分係數總和大的的一方移動。按照題意，反應式中生成物 (右方) 氣態係數總和應大於反應物。滿足上述結論的有(A)(B)(D)。

(乙) 溫度由 300 K $\rightarrow$ 600 K

$$\text{又 } K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \therefore \frac{K_p}{K_c} = (RT)^{\Delta n} \propto (T)^{\Delta n}$$

$$\text{根據題意知 } 2 = \left(\frac{600}{300}\right)^{\Delta n}$$

則 $\Delta n = 1$ ，即氣態生成物係數總和比氣態反應物係數總和多 1，滿足此結論的反應僅有(A)及(D)。故選(A)(D)。

- (B C) 15. 下列有關於平衡系 $\text{BaCrO}_4\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}\text{(aq)} + \text{CrO}_4^{2-}\text{(aq)}$ 的敘述，哪些正確？

E

- (A) 加入 NaOH(s) 可增加 $\text{BaCrO}_4\text{(s)}$ 的溶解度
 (B) 通入 HCl(g) 可增加 $\text{BaCrO}_4\text{(s)}$ 的溶解度
 (C) 加入 $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{(s)}$ 可使 $[\text{Ba}^{2+}]$ 下降
 (D) 同溫下加水可增加 $\text{BaCrO}_4\text{(s)}$ 的溶解度
 (E) 定溫下，達溶解平衡時，再加入 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{(s)}$ 會改變平衡

- (B C) 16. 反應 $\text{N}_2\text{(g)} + 3 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3\text{(g)} + 22 \text{ kcal}$ ，下列哪些變動因素會使此反應平衡向左移動？

- (A) 定溫下增加系統壓力
 (B) 對此系統加熱
 (C) 定溫定壓下加入 He(g)
 (D) 加入鐵粉催化
 (E) 定溫下加入 HCl(g)

(15. (A) 鹼性環境會與 H^+ 中和，使 $2 \text{CrO}_4^{2-}\text{(aq)} + 2 \text{H}^+\text{(aq)} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$ 的平衡更趨向左，無法增加 BaCrO_4 的溶解度；(B) 同(A)，酸性環境使 CrO_4^{2-} 傾向變成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ，而降低 CrO_4^{2-} 濃度，讓 BaCrO_4 溶解平衡右移，增加溶解度；(C) 加入 $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{(s)}$ ，則 CrO_4^{2-} 濃度上升，平衡趨向左移，使溶解度下降；(D) 同溫時，加水稀釋可增加溶解量但不能增加溶解度；(E) 加入 Na_2SO_4 ，則 SO_4^{2-} 與 Ba^{2+} 發生沉澱，使 Ba^{2+} 濃度下降，平衡向右移。故選(B)(C)(E)。)

(16. (A) 增加系統壓力，平衡往係數總和小的方向移動，則平衡向右；(B) 升溫時，平衡向吸熱方向移動，此反應為放熱反應，則平衡向左移；(C) 定壓下加入不反應的 He，視為體積擴大，平衡往係數總和大的的一方移動，則平衡左移；(D) 催化劑不影響平衡；(E) HCl 會與 NH_3 反應，使 NH_3 減少，則平衡右移。故選(B)(C)。)

◎ 非選題

17. 在 $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g}) + 92 \text{ kJ}$ 的平衡系中，當發生各項操作時，將發生何種改變，完成下表：（反應方向填←或→；莫耳數、濃度及 K 值變化填↑、↓或×）

答案：

操作	反應方向	N_2 莫耳數	H_2 莫耳數	NH_3 莫耳數	$[\text{N}_2]$	$[\text{H}_2]$	$[\text{NH}_3]$	K_c 值
增加 N_2 莫耳數	→	↑	↓	↑	↑	↓	↑	×
減少 H_2 莫耳數	←	↑	↓	↓	↑	↓	↓	×
減少體積	→	↓	↓	↑	↑	↑	↑	×
降低溫度	→	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↑
定壓加 Ar	←	↑	↑	↓	↓	↓	↓	×
加催化劑	×	×	×	×	×	×	×	×
加 HCl	→	↓	↓	↓	↓	↓	↓	×

進階題

- (B D) 18. 某一工業製程將 SO_2Cl_2 加熱分解可生成二氧化硫與氯氣。若在 173°C 下，於 100 升反應器中放置 0.03 莫耳的 SO_2Cl_2 、2.0 莫耳的二氧化硫和 1.0 莫耳的氯氣，則此反應的 K_p 值為 3.0。下列有關此反應的敘述，哪些正確？

- (A) 反應中二氧化硫是氧化劑
 (B) 此反應的平衡常數 (K_c) 為 0.082
 (C) 化合物 SO_2Cl_2 的起始濃度為 0.003 M
 (D) 最初混合時，反應向增加 SO_2Cl_2 濃度的方向移動
 (E) 反應達平衡時，壓縮反應系統的體積，反應會向增加 SO_2 和 Cl_2 濃度的方向

移動 (18. $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta} \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 。

(A) 逆反應中的 SO_2 為還原劑；

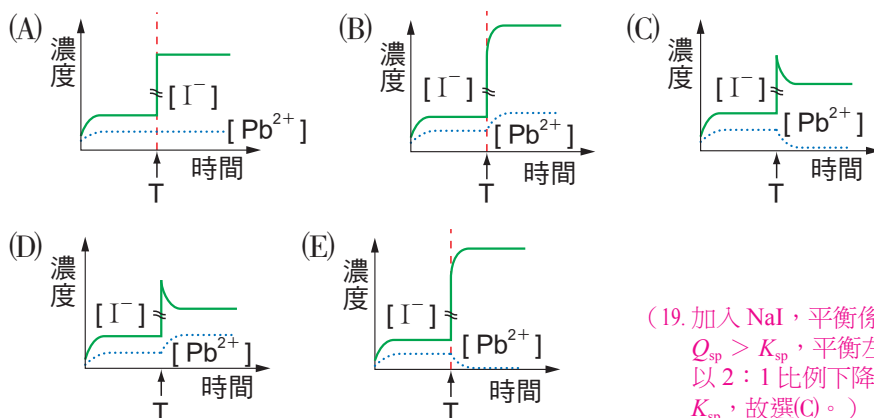
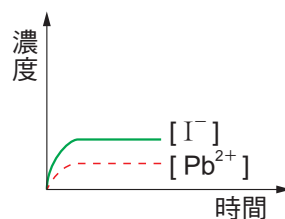
(B) $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ ，因 $\Delta n = 1$ 可知 $K_p = K_c (RT) \rightarrow 3 = K_c (0.082 \cdot 446)$ ， $K_c = 0.082$ ；

(C) $[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = \frac{0.03}{100} = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$ ；

(D) $Q = \frac{[\text{SO}_2][\text{Cl}_2]}{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]} = \frac{(0.02)(0.01)}{0.0003} = \frac{2}{3} > K_c$ ，故平衡向左移動；

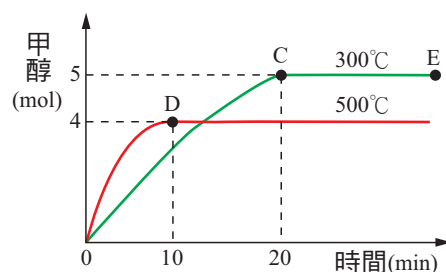
(E) 加壓，向氣體係數和較小的方向（左）移動。故選(B)(D)。

- (C) 19. $\text{PbI}_2(\text{s})$ 將 ($K_{\text{sp}} = 7.1 \times 10^{-9}$) 溶於 0.1 公升水中，直至溶液飽和時，其 $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ 與 $\text{I}^{-}(\text{aq})$ 離子濃度隨時間變化的關係如右圖。若在 T 時間時，將上述飽和溶液加入 0.1 公升，1.0 M 的 $\text{NaI}(\text{aq})$ 於溶液中。試問：下列哪一個最適合表示 T 時間後， $[\text{Pb}^{2+}]$ 與 $[\text{I}^{-}]$ 隨時間改變的關係圖？



(19. 加入 NaI ，平衡係中之 $[\text{I}^{-}]$ 增加，因此 $Q_{\text{sp}} > K_{\text{sp}}$ ，平衡左移， $[\text{I}^{-}]$ 與 $[\text{Pb}^{2+}]$ 以 2:1 比例下降，直到 $[\text{I}^{-}]^2[\text{Pb}^{2+}] = K_{\text{sp}}$ ，故選(C)。)

20. 一定條件下，在體積為 20 L 的密閉容器中，一氧化碳與氫氣反應生成甲醇（催化劑為 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ ）：
 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ ，如右圖所示。
 根據題意完成下列各題：



- 反應達到平衡時，再升高溫度， K 值將如何改變？
 （增大、減小或不變？）
- 在 500°C ，從反應開始到平衡，氫氣的平均消失速率為多少？（以 M/min 表示）
- 在其他條件不變的情況下，對處於 E 點時的物系體積壓縮成原來的 $\frac{1}{2}$ ，則下列說法何者正確？
 (A) 氫氣的濃度減少 (B) 正反應速率加快，逆反應速率減慢，故平衡右移
 (C) 甲醇的莫耳數增加 (D) 重新平衡時 K 值增大

答案：(1) 減小；(2) $0.04 (\text{M}/\text{min})$ ；(3)(C)

(20. (1) 甲醇產率下降， K 值下降

(2) 10 分鐘達平衡， CH_3OH 產生 4 mol，代表 H_2 用去 8 mol，可計算 $r_{\text{H}_2} = -\left(\frac{-8/20}{10}\right) = 0.04 (\text{M}/\text{min})$

(3) (A) 壓縮體積，濃度上升，平衡移動後會稍微下降，但仍比壓縮前高。

(B) 濃度變高故正逆反應速率均增加。

(C) 壓縮體積，平衡往氣體係數較小的方向移動，故甲醇莫耳數增加。

(D) 溫度不變，平衡常數不變。故選(C)。

1-4

溶解平衡



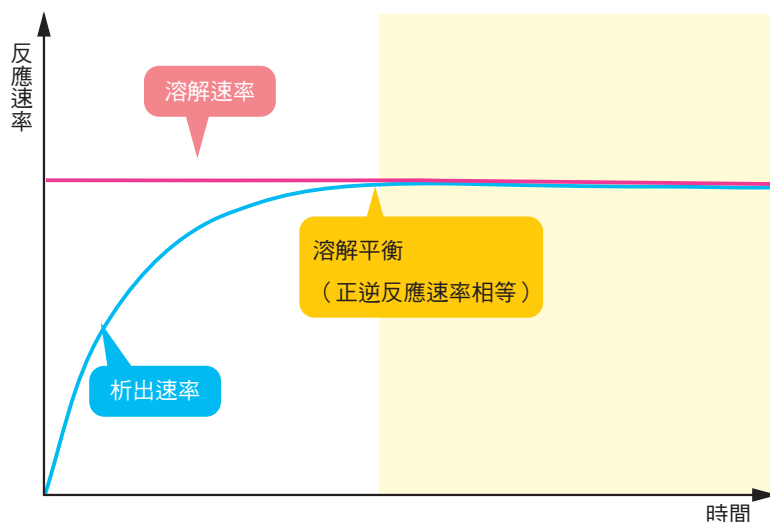
學習概念

1

溶解平衡與溶解度 (配合課本 p.45)

1. 溶解平衡

- (1) 溶解：溶質粒子離開其表面進入溶劑中的過程。
- (2) 析出（結晶）：溶液中的溶質粒子自由移動的過程中撞到溶質固體表面而附著析出的過程，也稱為沉澱。
- (3) 溶解平衡：溶解速率等於析出速率時，溶液中的濃度固定、固態晶體的質量也固定，但反應並未終止。溶解平衡為一種動態平衡，溶解與析出的反應同時發生，因此久置後，晶體外觀將會有所改變。



2. 溶解度

- (1) 定義：定溫下，定量溶劑可溶的最大量溶質，使成為飽和溶液，此時溶液的濃度便稱為溶解度。
- (2) 常用的溶解度表示法：
 - ① 最常用表示法：每 100 克溶劑可溶的溶質質量（與重量百分濃度不同）。
例如：在 20 °C 時，100 克的水可溶 37 克食鹽，則寫成「37 g 食鹽/100 g 水」。
 - ② 以體積莫耳濃度表示：每公升飽和溶液中所含有的莫耳數。
- (3) 溶解度的分類：
 - ① 溶解度 $> 10^{-1} \text{ M}$ 時，為可溶。
 - ② $10^{-1} \text{ M} > \text{溶解度} > 10^{-4} \text{ M}$ 時，為微溶。
 - ③ $10^{-4} \text{ M} > \text{溶解度}$ 時，為難溶。

註：參閱南一書局 112 學年度高中選修化學 III 課本第 46 頁的沉澱表。

學習概念 2 溶度積常數 (solubility product) 與離子積 (配合課本 p.48)

1. 溶度積常數 K_{sp} :

(1) K_{sp} 表示通則，對於在水中可微溶後解離的難溶性鹽類 $A_mB_n(s)$ ，其溶解的平衡反應式：

$A_mB_n(s) = mA^{n+}(aq) + nB^{m-}(aq)$ ，此平衡系統的 K 值可稱為：

$$K_{sp} = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$$

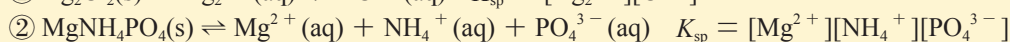
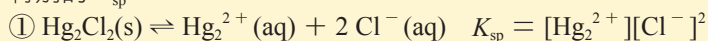
(2) K_{sp} 表示實例：

類型	溶解方程式	K_{sp}	實例
AB 型	$AB(s) = A^+(aq) + B^-(aq)$	$K_{sp} = [A^+] \cdot [B^-]$	AgCl、BaSO ₄
AB ₂ 型 (或 A ₂ B)	$AB_2(s) = A^{2+}(aq) + 2B^-(aq)$ $A_2B(s) = 2A^+(aq) + B^{2-}(aq)$	$K_{sp} = [A^{2+}] \cdot [B^-]^2$ $K_{sp} = [A^+]^2 \cdot [B^{2-}]$	PbCl ₂ 、 Ag ₂ CrO ₄ 、 Hg ₂ Cl ₂ *
AB ₃ 型 (或 A ₃ B)	$AB_3(s) = A^{3+}(aq) + 3B^-(aq)$ $A_3B(s) = 3A^+(aq) + B^{3-}(aq)$	$K_{sp} = [A^{3+}] \cdot [B^-]^3$ $K_{sp} = [A^+]^3 \cdot [B^{3-}]$	Al(OH) ₃ 、 Ag ₃ PO ₄
A ₂ B ₃ 型 (或 A ₃ B ₂)	$A_2B_3(s) = 2A^{3+}(aq) + 3B^{2-}(aq)$ $A_3B_2(s) = 3A^{2+}(aq) + 2B^{3-}(aq)$	$K_{sp} = [A^{3+}]^2 \cdot [B^{2-}]^3$ $K_{sp} = [A^{2+}]^3 \cdot [B^{3-}]^2$	Ca ₃ (PO ₄) ₂

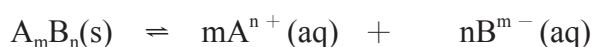


小提醒

特別的 K_{sp} ：



(3) 溶解度與 K_{sp} 的關係，若某離子化合物在 $A_mB_n(s)$ 水中溶解，溶解度為 s ，則其溶解過程：



$$-s \qquad \qquad +ms \qquad \qquad +ns$$

$$\text{則：} K_{sp} = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n = (ms)^m \cdot (ns)^n$$

類型	K_{sp}	溶解度 s 與 K_{sp}
AB 型	$K_{sp} = [A^+] \cdot [B^-]$	s^2
AB ₂ 型 (或 A ₂ B)	$K_{sp} = [A^{2+}] \cdot [B^-]^2$ $K_{sp} = [A^+]^2 \cdot [B^{2-}]$	$4s^3$
AB ₃ 型 (或 A ₃ B)	$K_{sp} = [A^{3+}] \cdot [B^-]^3$ $K_{sp} = [A^+]^3 \cdot [B^{3-}]$	$27s^4$
A ₂ B ₃ 型 (或 A ₃ B ₂)	$K_{sp} = [A^{3+}]^2 \cdot [B^{2-}]^3$ $K_{sp} = [A^{2+}]^3 \cdot [B^{3-}]^2$	$108s^5$

(4) K_{sp} 的性質：

- ① K_{sp} 為一種平衡常數，專門討論於水中微溶性的鹽類之溶解度積。
- ② K_{sp} 僅受本性與溫度影響。
- ③ 一般而言，溫度上升， K_{sp} 越大，因大多的難溶性鹽類溶於水為吸熱反應。
- ④ 對於同型化學式的鹽類而言， K_{sp} 越大，表示該鹽類在水中溶解度越大； K_{sp} 越小，表示該鹽類在水中溶解度越小，易沉澱。

例如：

	AgCl	AgBr	AgI
$K_{sp} = s^2$	1.8×10^{-10}	2.0×10^{-13}	8.3×10^{-17}
溶解度 = s	1.3×10^{-5}	4.5×10^{-7}	9.1×10^{-9}

因 $K_{sp} : \text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$ ，故溶解度： $\text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$

- ⑤ 對於不同型化學式的鹽類而言， K_{sp} 越大，溶解度不一定越大。

例如：

	AgCl	Ag_2CrO_4
K_{sp}	1.8×10^{-10}	4.0×10^{-12}
溶解度表示式	$K_{sp} = s^2$	$K_{sp} = 4s^3$
溶解度	1.3×10^{-5}	1.0×10^{-4}

範例 7 K_{sp} 表示法

〈相關題型：課後練習 1、12〉

在鉻酸銀溶液中，可得到的最大 $[\text{Ag}^+]$ 為多少？

- (A) $\sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$ (B) $2\sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$ (C) $\frac{1}{2}\sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$ (D) $\sqrt[3]{K_{sp}}$

答 (B)

解 假設溶解度 = s ，則 $[\text{Ag}^+] = 2s$ 、 $[\text{CrO}_4^{2-}] = s$ ， $K_{sp} = 4s^3$ ，故 $s = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$ ， $[\text{Ag}^+] = 2s = 2\sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$ 。故選(B)。類題 下列各固體分別溶於純水以達平衡，則其溶度積 (K_{sp}) 之表示法何者錯誤？

- (A) MgNH_4PO_4 之 $K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}]^3$ (B) Hg_2Cl_2 之 $K_{sp} = [\text{Cl}^-]^4$
 (C) CaCO_3 之 $K_{sp} = [\text{CO}_3^{2-}]^2$ (D) PbCl_2 之 $K_{sp} = 4[\text{Pb}^{2+}]^3$

答 (B)

 $(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) = \text{Hg}_2^{2+}(aq) + 2\text{Cl}^-(aq), K_{sp} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = \frac{1}{2}[\text{Cl}^-]^3)$ ，故選(B)。

範例 2 由 K_{sp} 計算溶解度

〈相關題型：課後練習 2、8、10、14〉

已知 Hg_2Cl_2 的溶度積常數 $K_{sp} = 3.2 \times 10^{-17}$ ，試計算：

- (1) Hg_2Cl_2 的溶解度 (M) ?
 (2) 100 mL 的 Hg_2Cl_2 的飽和溶液中所含的亞汞離子克數? ($\text{Hg} = 200$)

答 (1) $2 \times 10^{-6} \text{ M}$; (2) $8 \times 10^{-5} \text{ g}$ **解** (1) 假設溶解度 = s ，則 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^{-}(\text{aq})$ ， $K_{sp} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^{-}]^2 = 4s^3 = 3.2 \times 10^{-17}$ ， $s = 2 \times 10^{-6}$ 。(2) Hg_2^{2+} 莫耳數 = $[\text{Hg}_2^{2+}] \times V = 2 \times 10^{-6} \times 0.1 = 2 \times 10^{-7} \text{ mol}$ 質量 = $2 \times 10^{-7} \times 400 = 800 \times 10^{-7} \text{ g} = 8 \times 10^{-5} \text{ g}$ 。**類題** 欲溶解相同莫耳數之下列鹽類，何者所需水量最少？

- (A) NiS ($K_{sp} = 3 \times 10^{-21}$) (B) MgF_2 ($K_{sp} = 7 \times 10^{-9}$)
 (C) Ag_3AsO_4 ($K_{sp} = 1 \times 10^{-22}$) (D) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($K_{sp} = 1.3 \times 10^{-32}$)

答 (B) (A) $K_{sp} = s^2 \rightarrow s = 5.5 \times 10^{-11}$; (B) $K_{sp} = 4s^3 \rightarrow s = 1.2 \times 10^{-3}$;
 (C) $K_{sp} = 27s^4 \rightarrow s = 1.2 \times 10^{-6}$; (D) $K_{sp} = 108s^5 \rightarrow s = 1.6 \times 10^{-7}$ 。故選(B)。**2. 離子積：**

- (1) 定義：在電解質水溶液中，陽離子及陰離子的莫耳濃度之係數幕次方的乘積，稱為離子積，以 Q 表示，即此反應式的反應商數。

對於難溶鹽類反應 $\text{A}_m\text{B}_n(\text{s}) \rightleftharpoons m\text{A}^{n+}(\text{aq}) + n\text{B}^{m-}(\text{aq})$ ，此系統任一時刻的反應商數 Q 值 = $[\text{A}^{n+}]^m \cdot [\text{B}^{m-}]^n$ 。其中 [] 內為 A^{n+} 、 B^{m-} 任意時刻的濃度。

- (2) Q 與 K_{sp} 的關係：

- ① $Q < K_{sp}$ ：平衡向右移動，溶液未飽和，可見沉澱持續溶解直至 Q 與 K_{sp} 相同。
 ② $Q = K_{sp}$ ：平衡不移動，溶液恰達飽和，為溶解動態平衡。
 ③ $Q > K_{sp}$ ：平衡向左移動，溶液過飽和，將會有沉澱析出直至 Q 與 K_{sp} 相同。

範例 3 離子積與沉澱判斷

〈相關題型：課後練習 11〉

以下的混合液是否發生沉澱？(PbCl_2 的 $K_{sp} = 1.2 \times 10^{-5}$ ， AgCl 的 $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-10}$)

- (1) 將 150 mL、0.10 M 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 與 100 mL、0.2 M 的 NaCl 混合
 (2) 將 1 mL、0.001 M 的 AgNO_3 與 1 mL、0.01 M 的 NaCl 混合後加水至 1 L

答 (1) 會；(2) 不會**解** (1) $[\text{Pb}^{2+}] = 0.1 \times \frac{150}{250} = 0.06 \text{ M}$ ， $[\text{Cl}^{-}] = 0.2 \times \frac{100}{250} = 0.08 \text{ M}$ ， $Q = 0.06 \times 0.08^2 = 3.84 \times 10^{-4} > K_{sp}$ ，故會發生沉澱。(2) $[\text{Ag}^{+}] = 0.001 \times \frac{1}{1000} = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$ ， $[\text{Cl}^{-}] = 0.01 \times \frac{1}{1000} = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ， $Q = (1 \times 10^{-6}) \times (1 \times 10^{-5}) = 1 \times 10^{-11} \text{ M} < K_{sp}$ ，故不會發生沉澱。

類題 已知 BaSO_4 的溶解度積 (K_{sp}) 為 1.0×10^{-10} ，若在 10^{-3} M 的 BaCl_2 溶液中緩慢加入 Na_2SO_4 ，當 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 為多少時，溶液開始出現沉澱？

答 10^{-7} M

(當 $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_{\text{sp}}$ 時，開始出現沉澱。故 $10^{-3} \times [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-10}$ 時，即 $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-7}$ 時開始出現沉澱。)

學習概念 3 同離子效應 (配合課本 p.50)

1. 同離子效應：

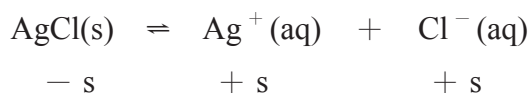
在難溶、微溶鹽類水溶液中，加入同種的電解質離子，會使電解質的溶解度下降，此現象稱為同離子效應。例如在氯化銀溶液中 $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ，加入 NaCl ，則 AgCl 溶解度下降，會額外析出。同離子效應可用勒沙特列原理解釋，在平衡系統中加入額外的 Cl^- ，使 $[\text{Cl}^-]$ 上升，因此平衡便會向左移動，直至 $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ 的乘積再度達到 K_{sp} 值為止。

2. 可溶鹽類對難溶鹽類的同離子效應：

在難溶鹽的飽和溶液中加入含有共同離子的可溶鹽，將會導致難溶鹽類的溶解度下降。

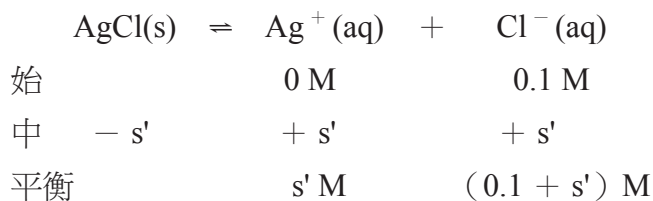
以 $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ， $K_{\text{sp}} = 1 \times 10^{-10}$ 為例：

(1) 原溶液



$$K_{\text{sp}} = s^2 = 1 \times 10^{-10}, s = 1 \times 10^{-5}。$$

(2) 若今於此溶液中加入 0.1 M 的 NaCl ，則此溶液中的 Cl^- 濃度變為 $(0.1 + s') \text{ M}$ ，又因 $0.1 \gg s'$ ，故 $[\text{Cl}^-] \doteq 0.1 \text{ M}$ 。則重新考慮平衡狀況可發現：



$$K_{\text{sp}} = (0.1 + s') s' = 1 \times 10^{-10},$$

$$\text{又 } 0.1 \gg s', \text{ 故可得: } 0.1s' = 1 \times 10^{-10}, s' = 1 \times 10^{-9}$$

可發現 $s' \ll s$ 溶解度大幅下降，此為同離子效應。

範例 4 同離子效應計算

〈相關題型：課後練習 3、4、5、15。〉

已知 PbI_2 的 $K_{\text{sp}} = 8 \times 10^{-9}$ ，求 PbI_2 在以下溶液中的溶解度：(1) 純水中 (2) 0.1 M 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (3) 0.1 M 的 NaI 答 (1) $1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$; (2) $1.4 \times 10^{-4} \text{ M}$; (3) $8 \times 10^{-7} \text{ M}$ 解 (1) 純水中 $K_{\text{sp}} = 4s^3$ ，可得 $s = 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ 

反應初始 0.1 M 0

反應過程 $-s$ $+s$ $+2s$

化學平衡 0.1 + s 2s

則 $K_{\text{sp}} = (0.1 + s)(2s)^2$ ，因 $0.1 \gg s$ ，可計算得 $s = 1.4 \times 10^{-4}$ 

反應初始 0 M 0.1 M

反應過程 $-s$ $+s$ $+2s$

化學平衡 s 0.1 + 2s

則 $K_{\text{sp}} = (s)(0.1 + 2s)^2$ ，因 $0.1 \gg 2s$ ，可計算得 $s = 8 \times 10^{-7}$

! 小提醒

在溶液中加入同離子時，價數較小的同離子，其同離子效應愈大。

類題 1.0 M NaCl 溶液 2.0 升能溶解 AgCl 若干克？(AgCl $K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-10}$ ， $\text{Ag} = 108$ ， $\text{Cl} = 35.5$)(A) 1.2×10^{-8} (B) 5.2×10^{-8} (C) 2.6×10^{-8} (D) 2.4×10^{-8}

答 (B)



反應初始 0 M 1 M

反應過程 $-s$ $+s$ $+s$

化學平衡 s 1 + s

則 $K_{\text{sp}} = (s)(1 + s)$ ，因 $1 \gg s$ ，可計算得 $s = 1.8 \times 10^{-10}$ 即： $[\text{Ag}^{+}] = 1.8 \times 10^{-10} \text{ M}$ ，莫耳數 $= 1.8 \times 10^{-10} \times 2 = 3.6 \times 10^{-10} \text{ mol}$ ，重量： $143.5 \times 3.6 \times 10^{-10} = 5.2 \times 10^{-8} \text{ g}$ 。故選(B)。類題 若 PbCl_2 在 0.01 M 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的溶解度為 s ，則 PbCl_2 的溶度積常數 K_{sp} 為何？(A) $4s^3$ (B) $0.04s^2$ (C) $0.01s^3$ (D) $0.04s^2 + 4s^3$

答 (D)



反應初始 0.01 M 0

反應過程 $-s$ $+s$ $+2s$

化學平衡 0.01 + s 2s

則 $K_{\text{sp}} = (0.01 + s)(2s)^2$ ，可計算得 $K_{\text{sp}} = 0.04s^2 + 4s^3$ 。故選(D)。類題 已知 SrF_2 於 0.1 M 的 KF 中溶解度為 $7.9 \times 10^{-8} \text{ M}$ ，則在純水中的溶解度約為多少 M？(A) 7.9×10^{-6} (B) 5.8×10^{-4} (C) 7.3×10^{-4} (D) 7.3×10^{-3}

答 (B)

(先考慮 SrF_2 於 0.1 M 的 KF 中的溶解情形

反應初始 0 M 0.1 M

反應過程 $-s$ $+s$ $+2s$

化學平衡 s 0.1 + 2s

則 $K_{\text{sp}} = (s)(0.1 + 2s)^2$ ，又 $s = 7.9 \times 10^{-8}$ ，則可知 $0.1 \gg s$ ，可計算得 $K_{\text{sp}} = (s)(0.1)^2 = 7.9 \times 10^{-10}$ 。在純水中時， $K_{\text{sp}} = 4s^3$ ，得 $s = 5.8 \times 10^{-4}$ 。故選(B)。

學習概念

4 選擇性沉澱

1. 基本概念：

溶液中有多種離子時，可利用 K_{sp} 的差異，逐步加入某種試劑來使溶解度最小的化合物先沉澱析出，進而達到分離的目的。例如在一含有 Cl^- 與 CrO_4^{2-} 的溶液中，因 AgCl 與 Ag_2CrO_4 的 K_{sp} 分別為 1.6×10^{-10} 、 1.6×10^{-12} ，可利用逐漸加入 AgNO_3 的方法來分離 Cl^- 與 CrO_4^{2-} 。

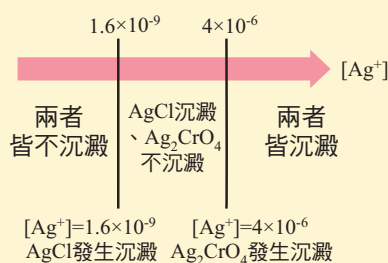


小提醒

判斷何者先沉澱時應用「溶解度」判斷，而非 K_{sp} 。

假設一溶液中含有 0.1 M 的 Cl^- 與 0.1 M 的 CrO_4^{2-} ，則：

- ① 當 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \geq 1.6 \times 10^{-10}$ ，即 $[\text{Ag}^+] \geq 1.6 \times 10^{-9}$ 時，因 $Q > K_{sp}$ ，可產生 AgCl 沉澱。
- ② 同樣地，可計算：當 $[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] \geq 1.6 \times 10^{-12}$ ，即 $[\text{Ag}^+] \geq 4 \times 10^{-6}$ 時，因 $Q > K_{sp}$ ，可產生 Ag_2CrO_4 沉澱。
- ③ 由以上的計算可發現，當 $4 \times 10^{-6} \geq [\text{Ag}^+] \geq 1.6 \times 10^{-9}$ 時，溶液中可觀察到 AgCl 的白色沉澱，而 Ag_2CrO_4 則因溶解度較大，不會沉澱，利用此方法即可分離溶液中的 Cl^- 與 CrO_4^{2-} 離子。



範例

5

鹽類的選擇性沉澱

〈相關題型：課後練習 7.、9.、13.、16.、18.〉

有一溶液含 0.10 M Cl^- 及 0.10 M CrO_4^{2-} 。在此溶液中逐漸加入 AgNO_3 溶液時（體積變化不計），試問：（ AgCl 之 $K_{sp} = 3 \times 10^{-10}$ ， Ag_2CrO_4 之 $K_{sp} = 3.6 \times 10^{-12}$ ）

- (1) AgCl 或 Ag_2CrO_4 何者先沉澱？
- (2) 當 Ag_2CrO_4 紅色沉澱開始生成時，氯離子之濃度為何？
- (3) 當 $[\text{Cl}^-] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 時， $[\text{CrO}_4^{2-}] = ?$

答 (1) AgCl ；(2) 5×10^{-5} ；(3) 0.1 M 。

解 解析詳見 P.175。

類題

CuCl 與 AgCl 的溶度積分別為 1.2×10^{-6} 與 1.8×10^{-10} 。某一溶液含 0.10 M 的 Cu^+ 與 0.10 M 的 Ag^+ ，若欲利用沉澱法使 Cu^+ 與 Ag^+ 分離，則平衡時 Cl^- 離子的理想濃度應為何？

- (A) $[\text{Cl}^-] < 1.8 \times 10^{-10}$ (B) $1.2 \times 10^{-6} > [\text{Cl}^-] > 1.8 \times 10^{-10}$
 (C) $1.2 \times 10^{-5} > [\text{Cl}^-] > 1.8 \times 10^{-9}$ (D) $[\text{Cl}^-] > 1.2 \times 10^{-5}$

答 (C)

（由 K_{sp} 大小得 AgCl 溶解度較小，故欲使 AgCl 沉澱，但 CuCl 不沉澱，則：

(1) $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > \text{AgCl}$ 的 $K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$ ，即 $[\text{Cl}^-] > 1.8 \times 10^{-9} \text{ M}$

(2) $[\text{Cu}^+][\text{Cl}^-] < \text{CuCl}$ 的 $K_{sp} = 1.2 \times 10^{-6}$ ，即 $[\text{Cl}^-] < 1.2 \times 10^{-5} \text{ M}$ 。故選(C。)

1-4

課後練習

單選題

- (D) 1. 若自固體溶於純水中以達平衡，則下列溶度積之表示法何者錯誤？
 (A) $\text{CH}_3\text{COOAg(s)}$ 之 $K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2$ (1. (D) $K_{\text{sp}} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = \frac{1}{2} [\text{Cl}^-]^3$ ，故選(D)。)
 (B) $\text{Mg(OH)}_2(\text{s})$ 之 $K_{\text{sp}} = \frac{1}{2} [\text{OH}^-]^3$
 (C) MgNH_4PO_4 之 $K_{\text{sp}} = [\text{Mg}^{2+}]^3$
 (D) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ 之 $K_{\text{sp}} = [\text{Cl}^-]^4$
- (A) 2. 取 5.0 克氯化鉛 ($M = 278$) 溶成 100 mL 的水溶液，達溶解平衡後，仍有 4.6 克的氯化鉛未溶解，求氯化鉛的溶度積常數。
 (A) 1.1×10^{-5} (B) 1.96×10^{-4} (2. $s = \left(\frac{5-4.6}{278} \right) = 1.4 \times 10^{-2}$
 (C) 7.84×10^{-4} (D) 4.5×10^{-3} $K_{\text{sp}} = 4 \times (1.4 \times 10^{-2})^3 = 1.1 \times 10^{-5}$ ，故選(A)。)
 (E) 8.2×10^{-3}
- (A) 3. Mg(OH)_2 的 $K_{\text{sp}} = 9 \times 10^{-12}$ ，試問 Mg(OH)_2 在 0.01 M 的 MgCl_2 中的溶解度變為多少 M？
 (A) 1.5×10^{-5} (B) 3×10^{-5} (C) 3×10^{-6} (D) 9×10^{-10} (E) 3×10^{-10}
 (3. $\text{Mg(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$

反應初始		0.01 M	0 M
反應過程	- s	+ s	+ 2s
化學平衡		0.01 + s	2s

 則 $K_{\text{sp}} = (0.01 + s)(2s)^2$ ，因 $0.01 \gg s$ ， $0.01 + s \approx 0.01 \text{ M}$ ，可計算得 $s = 1.5 \times 10^{-5}$ 。
 故選(A)。)
- (D) 4. MgF_2 最難溶於下列何者物質？
 (A) 純水 (B) 0.1 M 鹽酸 (C) 0.1 M 硝酸鎂
 (D) 0.1 M 氟化銀 (E) 0.1 M 氫氧化鈉 (4. 由 $\text{MgF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{F}^-(\text{aq})$
 F^- 之係數最大，同離子效應最顯著，加入 AgF 會使溶解度最小。故選(D)。)
- (C) 5. 已知 MnF_2 的 K_{sp} 為 3.7×10^{-8} 。則在 0.01 M 的 NaF 溶液中， MnF_2 的溶解度為多少 M？
 (A) $5.7 \times 10^{-6} \text{ M}$ (5. $\text{MnF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{F}^-(\text{aq})$

反應初始		0 M	0.01 M
反應過程	- s	+ s	+ 2s
化學平衡		s	0.01 + 2s

 則 $K_{\text{sp}} = (s)(0.01 + 2s)^2$ ，因 $0.01 \gg 2s$ ， $0.01 + 2s \approx 0.01 \text{ M}$ ，可計算得 $s = 3.7 \times 10^{-4}$ 。故選(C)。)
 (B) $1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$
 (C) $3.7 \times 10^{-4} \text{ M}$
 (D) $9.3 \times 10^{-5} \text{ M}$
 (E) $6.7 \times 10^{-5} \text{ M}$

- (E) 6. 室溫時，若將 50 mL, 3×10^{-6} M 的 $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ 與 50 mL, 3×10^{-6} M 的 $\text{NaCl}(\text{aq})$ 混合，結果產生 5×10^{-8} mol 的 AgCl 沉澱，求 AgCl 的 K_{sp} 為下列何者？

(A) 2.25×10^{-12}

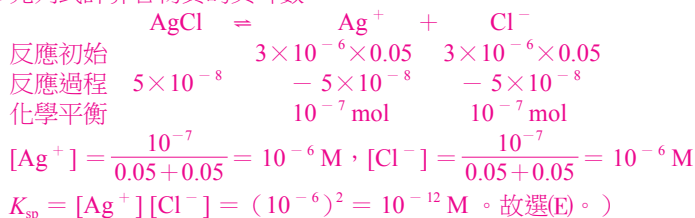
(B) 9×10^{-12}

(C) 10^{-14}

(D) 4×10^{-13}

(E) 10^{-12}

(6. 先列式計算各物質的莫耳數：

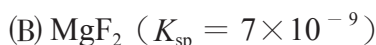


- (C) 7. 將硫酸鈣 (CaSO_4)、硫酸銀 (Ag_2SO_4) 與硫酸鉛 (PbSO_4) 三個化合物，分別置入三瓶 0.01 M 的硫酸溶液中，則下列有關於此三個化合物溶解度之順序，何者正確？(各化合物的 K_{sp} 分別如下： CaSO_4 : 2.4×10^{-5} ; Ag_2SO_4 : 1.5×10^{-5} ; PbSO_4 : 6.3×10^{-7})

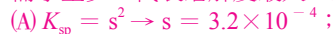


(7. 對於 CaSO_4 ，平衡時 $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_{\text{sp}} = 2.4 \times 10^{-5}$ ，又 $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.01$ ，則 $s = [\text{Ca}^{2+}] = 2.4 \times 10^{-3} \text{ M}$ 。
 對於 Ag_2SO_4 ，平衡時 $[\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}] = K_{\text{sp}} = 1.5 \times 10^{-5}$ ，又 $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.01$ ，則 $[\text{Ag}^+]^2 = 1.5 \times 10^{-3}$ ， $[\text{Ag}^+] = s = 3.9 \times 10^{-2} \text{ M}$ 。
 對於 PbSO_4 ，平衡時 $[\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_{\text{sp}} = 6.3 \times 10^{-7}$ ，又 $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.01$ ，則 $s = [\text{Pb}^{2+}] = 6.3 \times 10^{-5} \text{ M}$ 。
 故選(C)。

- (B) 8. 欲溶解等莫耳數的下列鹽類，何者需水量最少？

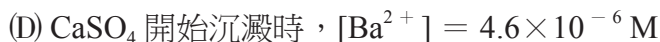
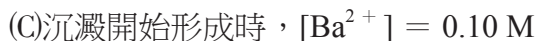
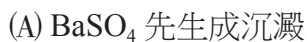


(8. 需水量少，代表溶解度最大，為(B)。

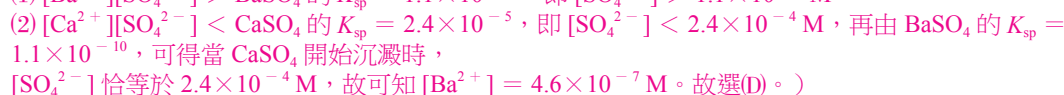


故選(B)。

- (D) 9. 一溶液中含 0.10 M 的 Ca^{2+} 及 0.10 M 的 Ba^{2+} ，於此溶液中逐漸加入 $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ ，則下列選項何者錯誤？(CaSO_4 之 $K_{\text{sp}} = 2.4 \times 10^{-5}$ ， BaSO_4 之 $K_{\text{sp}} = 1.1 \times 10^{-10}$)



(9. 由 K_{sp} 大小得 BaSO_4 溶解度較小，故欲使 BaSO_4 沉澱，但 CaSO_4 不沉澱，則：



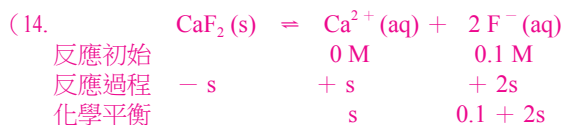
多選題

- (12. (B) $\text{CaC}_2\text{O}_4 = \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$, $K_{\text{sp}} = s^2$
 (D) $\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^{-}(\text{aq})$, $K_{\text{sp}} = 27s^4$
 (E) $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 = \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{NH}_4^{+}(\text{aq}) + \text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$, $K_{\text{sp}} = s^3$ 。故選(A)(C)。
- (C E) 10. 四種難溶鹽 AB、 A_2B 、 AB_2 、 A_2B_2 之 K_{sp} 相等，各沉澱之溶解度 s_1 、 s_2 、 s_3 、 s_4 間之正確關係為何？(s 單位為 mol/L)
- (A) $s_1 = s_2 = s_3 = s_4$ (B) $s_1 > s_2 > s_3 > s_4$
 (C) $s_2 = s_3$ (D) $s_4 = 2s_1$ (10. $s_1 = \sqrt{K_{\text{sp}}}$, $s_2 = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{4}}$, $s_3 = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{4}}$, $s_4 = \sqrt[4]{\frac{K_{\text{sp}}}{16}}$,
 因難溶鹽類的 $K_{\text{sp}} \ll 1$, 故開越多次方, 其值越大, 得: $s_4 > s_2 = s_3 > s_1$ 。故選(C)(E)。
- (B C) 11. 已知 BaSO_4 之 $K_{\text{sp}} = 1.5 \times 10^{-9}$, 今有 a 毫升 $1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ 的 $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ 及 b 毫升 $6.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 的 $\text{BaCl}_2(\text{aq})$, 則 a : b 在下列哪些配比關係中會有沉澱產生?
 (A) 3 : 1 (B) 1 : 1 (C) 2 : 3 (D) 5 : 2 (E) 2 : 1 (11. 解析詳見 P.175。)
- (A C) 12. 設下列各鹽在水中溶解度為 S mol/L, 則哪些鹽之 $K_{\text{sp}} = 4S^3$?
- (A) Ag_2CO_3 (13. 使 Cl^{-} 開始沉澱 $[\text{Ag}^{+}] = \frac{1 \times 10^{-10}}{0.01} = 1 \times 10^{-8} \text{ M}$
 (B) CaC_2O_4 使 SCN^{-} 開始沉澱 $[\text{Ag}^{+}] = \frac{1 \times 10^{-12}}{0.01} = 1 \times 10^{-10} \text{ M}$
 (C) Hg_2Cl_2 (A) 當 $[\text{Ag}^{+}]$ 達 $1 \times 10^{-12} \text{ M}$ 時, AgCl 及 AgSCN 皆未沉澱
 (B) 當 $[\text{Ag}^{+}]$ 達 $1 \times 10^{-9} \text{ M}$ 時, 只有 AgSCN 沉澱, AgCl 尚未沉澱
 (D) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (C) 當 $[\text{Ag}^{+}]$ 達 $1 \times 10^{-8} \text{ M}$ 時, 只有 AgSCN 沉澱, AgCl 恰要沉澱但仍未沉澱;
 (E) MgNH_4PO_4 (E) Cl^{-} 要開始沉澱時, $[\text{Ag}^{+}] = 1 \times 10^{-8} \text{ M}$, $[\text{SCN}^{-}] = \frac{1 \times 10^{-12}}{1 \times 10^{-8}} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ 。
 故可計算: $[\text{Cl}^{-}] : [\text{SCN}^{-}] = 0.01 : 1 \times 10^{-4} = 100 : 1$ 。故選(C)(D)(E)。
- (C D) 13. 已知某定溫下 AgCl 的 $K_{\text{sp}} = 1 \times 10^{-10}$, 且 AgSCN 的 $K_{\text{sp}} = 1 \times 10^{-12}$, 則在此溫度下, 將 $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ 加入含有 $0.01 \text{ M Cl}^{-}(\text{aq})$ 及 $0.01 \text{ M SCN}^{-}(\text{aq})$ 的混合溶液中, 則下列敘述哪些正確?(假設 $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ 的體積可忽略)
- (A) 當 $[\text{Ag}^{+}]$ 達 $1 \times 10^{-12} \text{ M}$ 時, 只有 AgSCN 沉澱
 (B) 當 $[\text{Ag}^{+}]$ 達 $1 \times 10^{-9} \text{ M}$ 時, 只有 AgCl 沉澱
 (C) 當 $[\text{Ag}^{+}]$ 達 $1 \times 10^{-8} \text{ M}$ 時, 只有 AgSCN 沉澱
 (D) 當 $[\text{Ag}^{+}]$ 達 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 時, 則兩種沉澱同時存在
 (E) 當 AgSCN 及 AgCl 恰開始同時沉澱時, 此時 $[\text{Cl}^{-}] : [\text{SCN}^{-}] = 100 : 1$

非選題

14. 已知 CaF_2 在 0.1 M 之 NaF 水溶液中的溶解度為 $4 \times 10^{-7} \text{ M}$, 則 CaF_2 在純水中的溶解度為若干 ppm? (原子量: $\text{Ca} = 40$, $\text{F} = 19$)

答案: 78 ppm。



則 $K_{\text{sp}} = (s)(0.1 + 2s)^2$, 因 $0.1 \gg 2s$, $0.1 + 2s \approx 0.1 \text{ M}$, 可計算得 $K_{\text{sp}} = 0.01s = 4 \times 10^{-9}$ 。

假設在純水中溶解度 = x, 則 $4x^3 = 4 \times 10^{-9}$, $x = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ 。 CaF_2 式量 = 78, $1 \times 10^{-3} \times 78 = 0.078 (\text{g/L}) = 78 (\text{mg/L}) = 78 (\text{ppm})$ 。

15. 已知 MgF_2 在定溫時 $K_{\text{sp}} = 3.2 \times 10^{-8}$ ，求此溫度下：

- (1) $\text{MgF}_2(\text{s})$ 在純水中的溶解度？
- (2) 承上題， MgF_2 式量 = 62，在純水中的溶解度換算成 g/L 為若干？
- (3) $\text{MgF}_2(\text{s})$ 在 0.20 M 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的溶解度？
- (4) $\text{MgF}_2(\text{s})$ 在 0.20 M 的 NaF 溶液中的溶解度？

(15. 解析詳見 P.175。)

答案：(1) 2×10^{-3} ；(2) 0.124 g/L；(3) 2×10^{-4} M；(4) 8×10^{-7} M。

(16. (1) $\text{A}(\text{OH})_3$ 沉澱： $0.01 \times [\text{OH}^-]^3 = 8.0 \times 10^{-14}$ ， $[\text{OH}^-] = 2 \times 10^{-4}$ 。

(2) $\text{B}(\text{OH})_2$ 沉澱： $0.1 \times [\text{OH}^-]^2 = 1.0 \times 10^{-13}$ ， $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-6}$ 。

進階題

選擇性沉澱範圍： $1 \times 10^{-6} < [\text{OH}^-] < 2 \times 10^{-4}$ ，即 $3.7 < \text{pOH} < 6$ ，故 $8 < \text{pH} < 10.3$ 。故選(A)。

(A) 16. 已知兩種氫氧化物， $\text{A}(\text{OH})_3$ 及 $\text{B}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp} 分別為 8.0×10^{-14} 及 1.0×10^{-13} 。若有一含 0.01 M A^{3+} 及 0.1 M B^{2+} 的溶液，逐漸滴入稀鹼溶液以改變其 pH 值。

試問若欲其一發生沉澱，但另一卻不沉澱的 pH 值，應在以下哪個範圍？

- (A) $8.5 < \text{pH} < 9.5$ (B) $6.5 < \text{pH} < 7.5$ (C) $4.5 < \text{pH} < 5.5$
(D) $2.5 < \text{pH} < 3.5$ (E) $1.5 < \text{pH} < 2.5$

(A) 17. 已知 AgCl 的 $K_{\text{sp}} = 1.7 \times 10^{-10}$ 且 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq})$

$K = 6 \times 10^{-8}$ ，若在 0.1 M NH_3 中的 AgCl 溶解度為多少 M？

- (A) 4.8×10^{-3} (B) 2.8×10^{-3} (C) 4.8×10^{-2} (D) 2.8×10^{-2} (E) 1.4×10^{-2}

(17. $\text{AgCl}(\text{s}) = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ $K_{\text{sp}} = 1.7 \times 10^{-10}$

$\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq}) = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq})$ $\frac{1}{K} = \frac{1}{6 \times 10^{-8}}$

兩式相加得 $\text{AgCl}(\text{s}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq}) = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

反應初始 0.1 M 0 M 0 M

反應過程 -s -2s +s +s

化學平衡 0.1-2s s s

$K_c = K_{\text{sp}} \times \frac{1}{K} = \frac{1.7 \times 10^{-10}}{6 \times 10^{-8}} = \frac{s^2}{(0.1-2s)^2}$ ，兩邊開方、移項後解得 $s = 4.8 \times 10^{-3}$ M。故選(A)。

(A E) 18. AgCl 、 AgBr 、 AgI 的 K_{sp} 分別為 2×10^{-10} 、 1×10^{-12} 、 2×10^{-16} ，已知某溶液中含有 $[\text{Cl}^-] = 10^{-4}$ M、 $[\text{Br}^-] = 10^{-3}$ M、 $[\text{I}^-] = 10^{-2}$ M，若在溶液中加入適量的 $\text{AgNO}_3(\text{s})$ ，達平衡時 $[\text{Ag}^+] = 10^{-6}$ M，則下列各項敘述，哪些正確？

(A) 殘存的鹵素離子濃度大小為： $[\text{Cl}^-] > [\text{Br}^-] > [\text{I}^-]$

(B) 沉澱率： $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

(C) 沉澱量： $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

(D) 沉澱物皆為白色

(E) Cl^- 未沉澱

(18. 因 $K_{\text{sp}}: \text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$ ，故沉澱順序應為： $\text{AgI} \rightarrow \text{AgBr} \rightarrow \text{AgCl}$ 。

由反應商可知 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-6} \times 10^{-4} = 1 \times 10^{-10} < K_{\text{sp}}$ ，則 AgCl 不沉澱

由反應商可知 $[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 10^{-6} \times 10^{-2} = 1 \times 10^{-8} > K_{\text{sp}}$ ，則 AgI 沉澱

溶液中 $[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 2 \times 10^{-16}$ ，可得到 $[\text{I}^-] = 2 \times 10^{-10}$ M

由反應商可知 $[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 10^{-6} \times 10^{-3} = 1 \times 10^{-9} > K_{\text{sp}}$ ，則 AgBr 沉澱

溶液中 $[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 1 \times 10^{-12}$ ，可得到 $[\text{Br}^-] = 1 \times 10^{-6}$ M

因： $[\text{Cl}^-] > [\text{Br}^-] > [\text{I}^-]$ ，則沉澱率大小應為 $[\text{Cl}^-] < [\text{Br}^-] < [\text{I}^-]$ ，沉澱量的大小亦為 $[\text{Cl}^-] < [\text{Br}^-] < [\text{I}^-]$

(D) AgBr 為淡黃色， AgI 為黃色。故選(A)(E)。



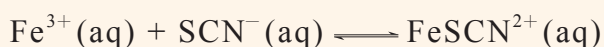
實驗影片

1. 目的

透過比色法測定鐵(III)離子和硫氰酸根離子(SCN^-)反應生成硫氰酸鐵(III)離子的平衡常數。

2. 實驗原理

本實驗是以淡黃色的鐵(III)離子和無色硫氰酸根離子(SCN^-)反應生成血紅色的硫氰酸鐵(III)離子，並測定此反應的平衡常數，此反應如式 E1-1：



式 E1-1

由於硫氰酸鐵(III)離子的顏色十分明顯，因此常以此反應來檢測微量的鐵離子，而其平衡常數表示式為式 E1-2：

$$K = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}$$

式 E1-2

只要能測量出平衡時各物種的濃度，便可求出平衡常數。在已知反應物初濃度的情況下，若能求出平衡時的 $[\text{FeSCN}^{2+}]$ ，便能由方程式中推算出平衡時 Fe^{3+} 和 SCN^- 離子的濃度。定溫時，平衡常數不隨反應物的濃度改變而有所不同，因此本實驗配製一系列不同濃度的鐵離子，分別和硫氰酸根離子反應，再藉由檢測 FeSCN^{2+} 離子的濃度，以求出平衡常數。各步驟中 FeSCN^{2+} 離子的濃度可用目視比色法決定：即由比色管口上方向下俯視，溶液顏色的深淺，應與管內溶液的高度或溶液的濃度成正比，高度愈高或濃度愈濃，則顏色愈深。當比較兩種不同濃度的溶液時，若調整溶液的高度，使其俯視的顏色相同，即此兩溶液原來的濃度(C_1 與 C_2)與其高度(h_1 與 h_2)成反比。則此兩溶液存在數學關係如式 E1-3：

$$C_1 h_1 = C_2 h_2$$

式 E1-3

式 E1-3 僅能測出此兩溶液的濃度比，無法求出個別的濃度。雖然如此，若以少量的 SCN^- 離子和大量的 Fe^{3+} 離子反應，當達到平衡時，我們便可以假設 SCN^- 離子完全耗盡，為限量試劑，因此可以由 SCN^- 離子的初濃度計算 FeSCN^{2+} 離子的濃度，在此情況下，便可藉上式求出另一試管中的 $[\text{FeSCN}^{2+}]$ 。

3. 實驗器材 每組

器材（規格）	數量	器材（規格）	數量
比色管	8 支	燒杯（50 mL）	5 個
燒杯（100 mL）	1 個	塑膠滴管	2 支
比色光源	1 臺	黑紙	數張
尺（15 cm）	1 把	標籤紙	數張
試管架	1 個	吸量管（25 mL）搭配安全吸球	1 組
容量瓶（25 mL）	1 個		

安全吸球的操作方式：

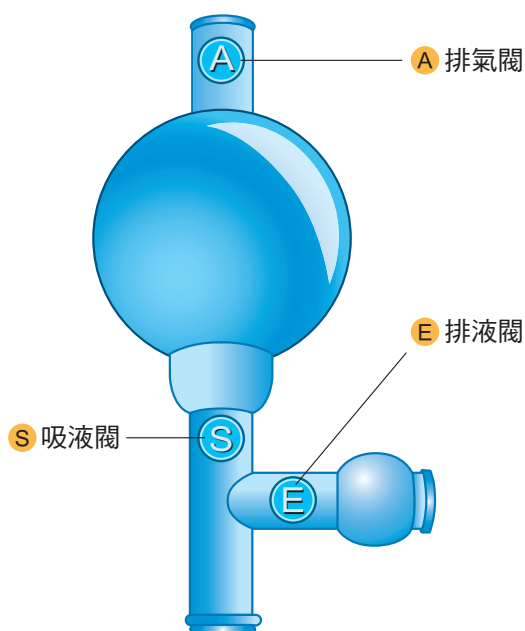


Diagram showing a hand pressing the bulb to expel air. An arrow points to the next step.	Diagram showing a hand pressing the suction valve 'S' to draw liquid into the pipette.	Diagram showing a hand pressing the dispensing valve 'E' to release liquid into a container.
按住排氣閥 A，用手壓扁吸球，使空氣排出，鬆開排氣閥，吸球會維持壓扁的形狀。	按壓吸液閥 S，液體將被吸入吸量管內。待液體被吸至適當高度，鬆開吸液閥。	將吸量管移至配製溶液的容器，按住排液閥 E，使液體流入容器內。

4. 試藥 每組

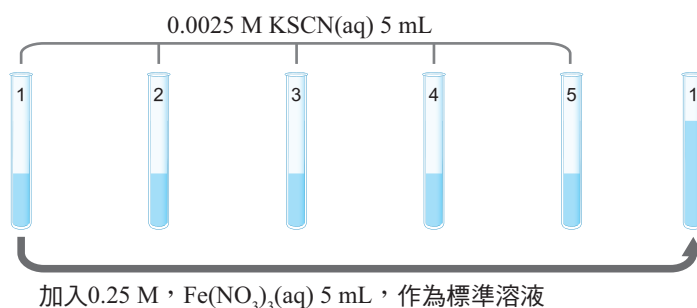
藥品	份量	藥品	份量
硫氰酸鉀溶液 (0.0025 M)	25 mL	酸化的硝酸鐵溶液 (0.25 M) 註	25 mL
蒸餾水			

註：將 10.10 克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ 溶於 6 M 的硝酸 10 mL 中，並加蒸餾水使其形成 100 mL 的溶液。

5. 實驗步驟

1

取相同口徑的比色管 5 支，標記為 1 號至 5 號，並分別以吸量管註吸取 0.0025 M 的 KSCN 溶液 5.0 毫升置入其中。並在 1 號比色管中，以吸量管量取並加入 0.25 M 酸化的硝酸鐵溶液 5 毫升，以此混合溶液當作比色的標準溶液。

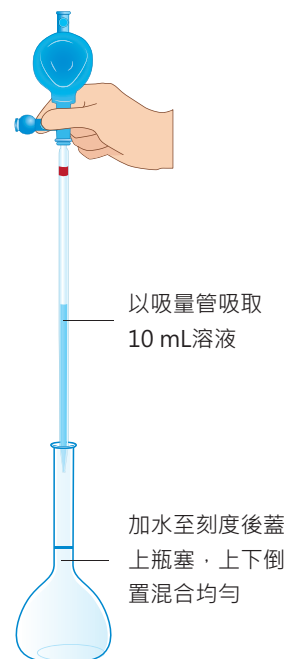


註：使用前以水洗淨，再以少量待量取液體（此處為 KSCN(aq)）潤洗吸量管 2 次。

2

分別取體積為 25 mL 的容量瓶依照下表配製溶液編號 1 至 5，再以吸量管註各取出配製好的編號 2 ~ 5 溶液各 5.0 mL，置入步驟 1 中對應編號的比色管內。

溶液編號	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液來源	加蒸餾水
1	取 0.25 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 10.0 mL	加入適量蒸餾水，使溶液均勻混合，並使被稀釋的溶液體積恰至容量瓶的刻度線
2	取溶液 (1) 10.0 mL	
3	取溶液 (2) 10.0 mL	
4	取溶液 (3) 10.0 mL	
5	取溶液 (4) 10.0 mL	



註：更換溶液前，以水洗淨吸量管，並以少量待量取溶液潤洗 2 次。

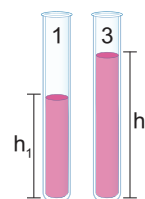
3

分別於 1 號比色管與 2 號比色管繞上黑色的紙，在光源上面垂直地拿著比色管，由管口上方向下俯視。若兩支比色管溶液的顏色深淺不等，如 1 號比 2 號顏色深時，則用滴管吸出 1 號比色管中的溶液（吸出的溶液應置於乾淨的燒杯中，直至兩支比色管內的溶液顏色深淺相等，用尺量其高度至毫米）。比色裝置的光源燈台上方可蓋上黑色紙或鋁箔，只要露出兩支比色管底部大小的小區域有透出燈光即可，避免比色時被強光照射太久而視覺疲勞。



4

依照步驟 3，將 1 號與 3 號、1 號與 4 號與 1 號與 5 號比色管分別進行比色，並記錄比色管內溶液的高度。



6. 廢棄物處理

名稱	種類	處理方法
硝酸鐵	鹽類	溶液加熱將水蒸乾後保存或再利用。
硫氰酸鉀	鹽類	收集儲存後轉交相關環保單位處理。
硫氰酸鐵 (III) 離子	重金屬廢液	收集儲存後轉交相關環保單位處理。

7. 實驗前問題與討論

(1) 試計算溶液 2 至 5 中， Fe^{3+} 離子的濃度。

答：

實驗組數	$[\text{Fe}^{3+}] \text{ (M)}$
1	$0.25 \text{ M} \times \frac{10}{25} = 0.10 \text{ M}$
2	$0.10 \text{ M} \times \frac{10}{25} = 0.04 \text{ M}$
3	$0.04 \text{ M} \times \frac{10}{25} = 0.016 \text{ M}$
4	$0.016 \text{ M} \times \frac{10}{25} = 0.0064 \text{ M}$
5	$0.0064 \text{ M} \times \frac{10}{25} = 0.00256 \text{ M}$

(2) 為何須將待比色的比色管繞上不透光的紙？

答：周圍的光線可能會影響試管中 FeSCN^{2+} 顏色亮度與深度，影響肉眼判斷。

8. 實驗後問題與探討

(1) 依據實驗的結果，能否說明平衡常數的大小不受反應物的濃度而有所改變？若不能，試說明理由。

答：理論上應該是不受影響，若有些許差距，有以下可能：

(1) 本實驗假設第 1 組為完全反應，實際上此反應並非完全，會有誤差。

(2) 以肉眼判斷顏色深淺，會導致實驗結果受主觀認定影響而有較大的誤差。

(2) 若在不同溫度下進行本實驗，你認為所求得的平衡常數是否會相同？其理由為何？

答：應會不同，因為平衡常數 K 之數值會受到溫度的影響。

(3) 由比色管 2 至 5 所求得的平衡常數，試估計 1 號比色管中 FeSCN^{2+} 離子的濃度？

答：隨著不同數據，會有不同的結果，故此無標準答案。

實驗 1 實驗試試看



1. ~ 4. 題為題組

回答下列關於 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}(\text{aq})$ 平衡常數測定實驗的問題，其中藥品(甲)為 $0.2 \text{ M Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液，藥品(乙)為 0.002 M KSCN 水溶液。

(C) 1. 本實驗主要是利用何種物質的顏色進行比色？

(A) Fe^{3+} (B) SCN^{-} (C) FeSCN^{2+} (D) Fe^{2+} (E) CN^{-}

(1. Fe^{3+} (黃褐) + SCN^{-} (無色) $\rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}$ (血紅色)，
 FeSCN^{2+} 的顏色十分明顯適合用來比色，故選(C)。)

(D) 2. 以 5.0 mL (甲)與 5.0 mL (乙)的混合液作為標準液，則標準液中 $[\text{FeSCN}^{2+}]$ 可視為若干？

(A) 0.1 M (B) 0.01 M (C) 0.02 M (D) 0.001 M (E) 0.002 M

(2. 標準溶液中 $[\text{Fe}^{3+}] \gg [\text{SCN}^{-}]$ ，可視為 SCN^{-} 完全反應。

$\therefore [\text{FeSCN}^{2+}] = \text{混合後 } [\text{SCN}^{-}] \text{ 之初濃度} = \frac{0.002 \times 5}{5+5} = 0.001 \text{ (M)} \text{，故選(D)。}$

(C) 3. 將(甲)溶液稀釋為 0.08 M 後，取此溶液 5.0 mL 與(乙)溶液 5.0 mL 混合，此混合液高度為 7.0 cm 時，進行比色後，標準液高度為 6.1 cm ，則混合液中 $[\text{FeSCN}^{2+}]$ 為何？

(A) 0.01 M (B) 0.002 M (C) $8.7 \times 10^{-4} \text{ M}$ (D) $7.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ (E) $2.1 \times 10^{-6} \text{ M}$

(3. 由比色法知色度相同時 $C_1 h_1 = C_2 h_2$ 。

$\therefore [\text{FeSCN}^{2+}] = C_2 = C_1 \times \frac{h_1}{h_2} = 0.001 \times \frac{6.1}{7} = 8.7 \times 10^{-4} \text{ (M)} \text{，故選(C)。}$

(A) 4. 承 3. 所做過的實驗結果，可求得本反應的平衡常數為何？

(A) 171 (B) 12.2 (C) 81 (D) 42 (E) 12

(A) 5. 0.16 M 之 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 5.0 毫升與 0.002 M 之 KSCN 等體積混合，反應達平衡時與含 $[\text{FeSCN}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$ 之標準液比色，顏色相同時， h (標準) : h (未知) = $3 : 10$ ，則該溶液之平衡常數為何？

(A) 5.3 (B) 3.2 (C) 5.3×10^{-2} (D) 3×10^{-4}

(5. (1) 由 $C_1 h_1 = C_2 h_2$ 可知， $3 \times 10^{-3} = 10 \times x \Rightarrow x = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$

(2) $K_c = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^{-}]} = \frac{3 \times 10^{-4}}{(0.08 - 3 \times 10^{-4})(0.001 - 3 \times 10^{-4})} = 5.38$ ，故選(A)。)

(4.

	Fe^{3+}	+	SCN^{-}	=	FeSCN^{2+}
反應前：	0.04		0.001		0
反應量：	-8.7×10^{-4}		-8.7×10^{-4}		$+8.7 \times 10^{-4}$
平衡物：	0.0391		1.3×10^{-4}		8.7×10^{-4}

 $K = \frac{8.7 \times 10^{-4}}{0.0391 \times 1.3 \times 10^{-4}} = 1.71 \times 10^2$ ，故選(A)。)

6. ~ 8. 題為題組

下列是在特定溫度下利用目視比色法，求平衡常數的實驗。實驗步驟如下： 【98.指考】

步驟 1. 取 5 支規格相同的比色用試管，分別加入 5 毫升的 0.002 M KSCN 溶液，並標記為 1 至 5 號試管。

步驟 2. 取 20 毫升的 0.25 M 硝酸鐵水溶液，置於錐形瓶中，標為甲溶液。

步驟 3. 以吸量管吸取 10 毫升甲溶液，置於另一錐形瓶中並加水稀釋成 25 毫升，標為乙溶液。

步驟 4. 重複步驟 3 的稀釋程序，以乙溶液配製丙溶液，以丙溶液配製丁溶液，以丁溶液配製戊溶液。

步驟 5. 以吸量管取甲溶液 5 毫升加至 1 號試管，並在試管中加入一滴硝酸，混合均勻。

步驟 6. 重複步驟 5 的方法，將 5 毫升乙、丙、丁、戊溶液分別加至 2 至 5 號試管。

步驟 7. 將 2 至 5 號試管分別與 1 號試管比色，由試管的正上方俯視，用滴管從 1 號試管吸出適量溶液，當各試管與 1 號試管顏色深淺相同時，記錄各試管與 1 號試管的液面高度比。

6. 寫出此一平衡反應的淨離子反應式？

答案 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^{-}(\text{aq}) = \text{FeSCN}^{2+}(\text{aq})$

7. 丁溶液中 Fe^{3+} 的濃度為何？

答案 0.016 M

$$(\text{7. 乙中的 } [\text{Fe}^{3+}] = 0.25 \times \frac{10}{25} = 0.1 (\text{M}),$$

$$\text{丙中的 } [\text{Fe}^{3+}] = 0.1 \times \frac{10}{25} = 0.04 (\text{M}),$$

$$\text{丁中的 } [\text{Fe}^{3+}] = 0.04 \times \frac{10}{25} = 0.016 (\text{M}).)$$

8. 若將 1 號試管血紅色的濃度視為完全反應的結果，當 4 號試管與 1 號試管的顏色深淺相同時，其液面高度比為 4 : 1。試問 4 號試管中血紅色物質的濃度為何？

答案 $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$

(8. 第一管假設為完全反應， $[\text{FeSCN}^{2+}] = [\text{SCN}^{-}] = 0.001 \text{ M}$ 。

故當 1 號管與 4 號管顏色深度相同時， $C_1 h_1 = C_4 h_4$ ， $1 \times 1 \times 10^{-3} = C_2 \times 4$
4 號管中的 $[\text{FeSCN}^{2+}] = C_2 = 2.5 \times 10^{-4} (\text{M})$ 。)

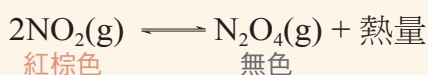


1. 目的

以二氧化氮的二聚反應，驗證壓力和溫度對平衡的影響。

2. 實驗原理

依照勒沙特列原理：若於平衡系統中施加一能影響平衡的因素，則平衡會朝向抵消此一因素的方向移動。然而影響平衡的因素有濃度、溫度及壓力等，本實驗將以二氧化氮的二聚反應（式 E2-1）為例，以驗證壓力與溫度對平衡的影響：



式 E2-1

若於密閉系統中，縮小體積以增大壓力，則平衡會朝減少莫耳數的方向移動，以紓解壓力。本實驗將觀察此系統中的紅棕色受到溫度及壓力效應之影響，也就是觀察單位體積中的 NO_2 含量變化。

3. 實驗器材 每組

器材（規格）	數量	器材（規格）	數量
注射針筒（25 mL）與凹槽橡皮塞（或矽膠塞，配合注射筒管口使用）	3 組	燒杯（500 mL）	2 個

● 二氧化氮氣體發生裝置（公用）

器材（規格）	數量	器材（規格）	數量
塑膠滴管	3 支	試管	1 支
玻璃彎管	1 支	單孔橡皮塞（配合試管使用）	1 個
橡皮管（配合玻璃彎管使用）	1 條	燒杯（500 mL）	1 個
試管夾	1 支	鐵架與鐵夾	1 組
乳膠手套	1 雙	漏斗	1 個

4. 試藥 每組

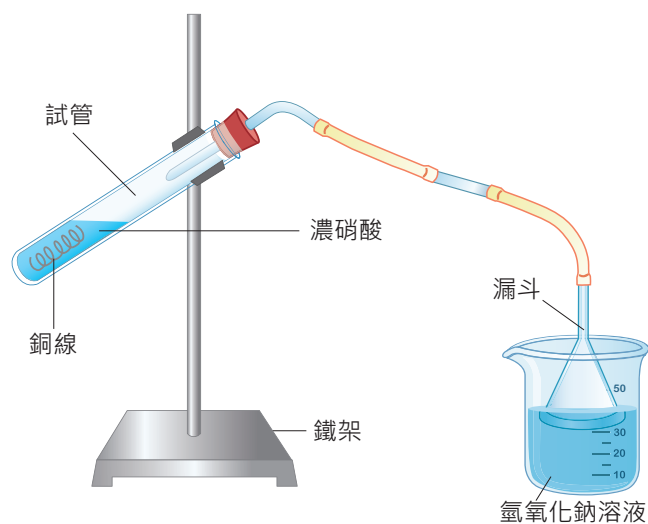
藥品	份量	藥品	份量
氫氧化鈉（NaOH）溶液（6 M）	100 mL	濃硝酸（ HNO_3 ）	5 mL
銅線或銅片（Cu）	約 0.5 g	冰塊	少許

5. 實驗步驟

A 二氧化氮的製備

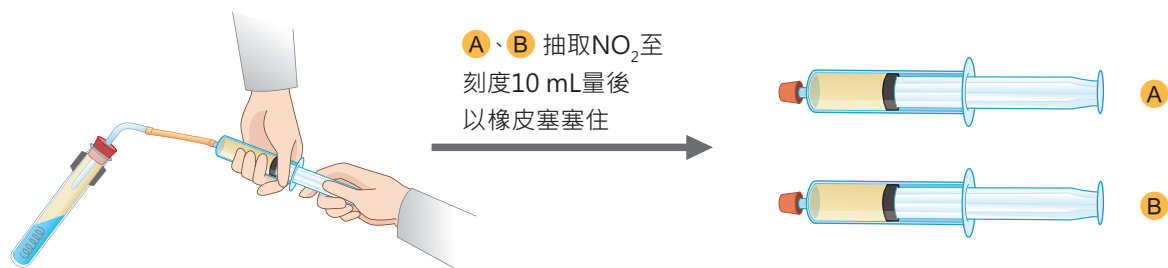
1

於右圖裝置的試管內，放入約 0.5 克的銅片或銅線，以塑膠滴管加入濃硝酸 5 毫升以產生 NO_2 氣體。由於 NO_2 具有毒性，此步驟必須在通風櫥中進行，多餘的 NO_2 將其導入濃氫氧化鈉水溶液中吸收。若學校通風櫥設備有限，本裝置為全班共用裝置。



2

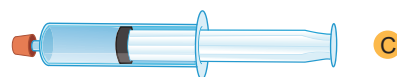
取乾燥注射針筒兩支（A 與 B），將注射針筒與橡皮管接合後，分別抽取約 10 毫升的 NO_2 註。當注射針筒的推筒抽到 10 毫升位置時，需用手握住推筒等候大約 5 ~ 10 秒，使試管內的 NO_2 擴散到注射針筒內，並在通風櫥中調整 A、B 針筒內的 NO_2 濃度，使其顏色的濃淡相同後再將針筒拔出，並以事先挖好凹槽的橡皮塞將針筒封住。



註：本步驟須在通風櫥中進行。反應初期產生的 NO_2 混雜有空氣先不收集。

3

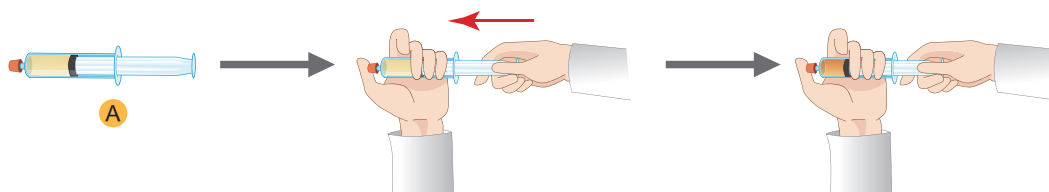
另取一支注射針筒（針筒 C），抽入空氣到與注射針筒 A 同量後，用事先挖好凹槽的橡皮塞將針筒封住。



B 壓力對二氧化氮平衡系統的影響

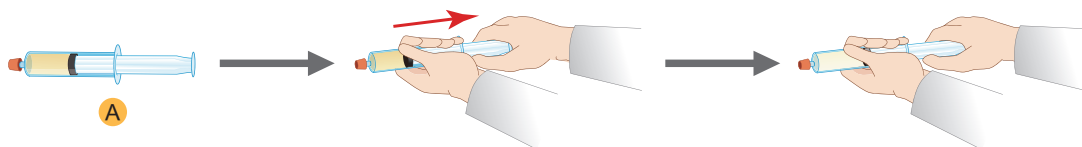
1

對注射針筒 A 加壓，藉由縮小體積以提高筒內的氣體壓力，記錄筒內氣體顏色的變化，並和針筒 B 比較，將發現注射針筒 A 內的紅棕色較注射針筒 B 的顏色濃。



2

抽出注射針筒 A 的推筒，使針筒內的體積增大而減壓，記錄筒內氣體顏色的變化，並和針筒 B 相互比較，將發現注射針筒 A 內的紅棕色較注射針筒 B 的顏色淡。



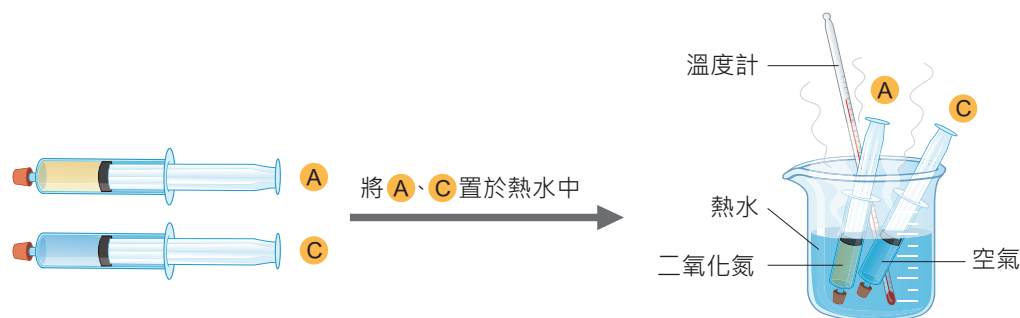
3

重複步驟 1、2，在壓、抽注射針筒時，記錄加壓或減壓瞬間顏色的變化，並注意保持加壓或減壓狀態一段時間後，筒內氣體顏色的變化。

C 溫度對二氧化氮平衡系統的影響

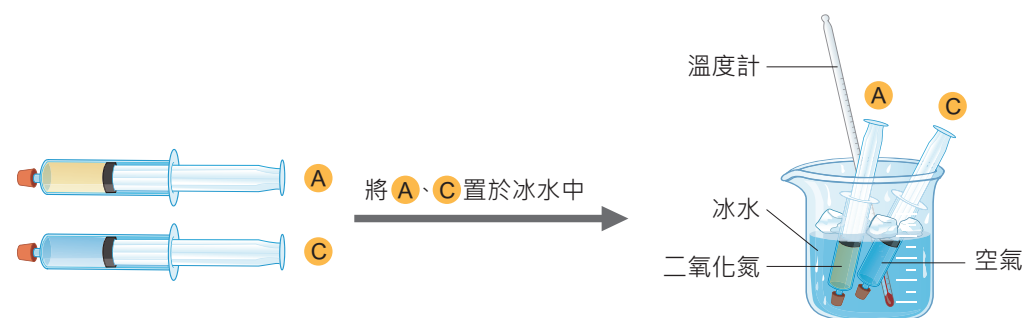
1

將上述注射針筒 A 與 C 置於熱水中，觀察並記錄體積的變化。比較注射針筒 A 與 B 內氣體的顏色。將發現注射針筒 A 內的紅棕色較注射針筒 B 的顏色濃，而注射針筒 A 的體積也大於 B、C 兩支注射針筒。



2

重複步驟 1，但以冰水替代熱水，觀察並記錄體積的變化。比較注射針筒 A 與 B 內氣體的顏色。將發現注射針筒 A 內的紅棕色較 B 注射針筒的淡，而 A 注射針筒的體積也小於 B、C 兩支注射針筒。



6. 廢棄物處理

名稱	種類	處理方法
硝酸	強酸	先以稀薄氫氧化鈉溶液中和，以廣用試紙測試，到溶液略成中性後，以大量清水稀釋後排放。
氫氧化鈉	強鹼	先以稀鹽酸中和，以廣用試紙測試，到溶液略成中性後，以大量清水稀釋後排放。
二氧化氮	毒性氣體	在通風櫥內，將剩餘的二氧化氮氣體注入氫氧化鈉溶液中。

7. 實驗前問題與討論

- (1) 寫出銅與濃硝酸在室溫下作用的反應式。

答： $\text{Cu(s)} + 4 \text{HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu(NO}_3)_2(\text{aq}) + 2 \text{NO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$

- (2) 在製備二氧化氮實驗中，燒杯中所裝的氫氧化鈉水溶液的用途為何？

答：吸收反應中多餘的 $\text{NO}_2(\text{g})$ 以防外洩。

8. 實驗後問題探討

- (1) 試由針筒置於熱水和冰水浴中的顏色變化情形，說明二氧化氮平衡系統的移動是否合乎勒沙特列原理？

答：① 因 $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \quad \Delta H = -59.0 \text{ kJ}$ ，加熱後顏色變深、體積增加，代表平衡向左移動，故可證明：平衡往抵銷此外在因素（熱）之方向移動，符合勒沙特列原理。

② 又降溫後可發現系統顏色變淺、體積減少，代表反應向右移動，故可證明：平衡往抵銷此外在因素之方向移動，符合勒沙特列原理。

- (2) 在熱水浴中，針筒內氣體體積 $A > C > B$ ，試解釋其原因。

答：由查理定律，溫度越高時體積越大，故泡入熱水的 A、C 針筒體積較 B 針筒大。另外在 A 與 C 的比較中，因 A 針筒中有平衡系 $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 存在，加熱後平衡向左移動，導致氣體量增加，體積也因此而增加。

- (3) 試說明壓縮針筒瞬間及達到平衡後，兩者顏色變化不同的原因。

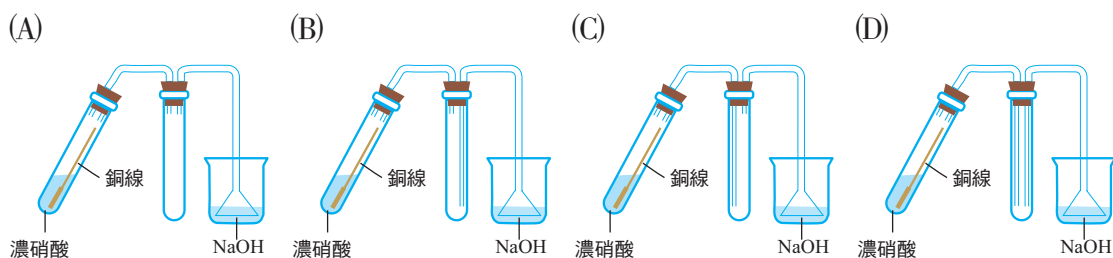
答：對於平衡系統 $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 而言，壓縮針筒的瞬間， $[\text{NO}_2]$ 濃度瞬間上升，顏色變濃。但隨即發生平衡向右移動之反應，故顏色漸漸變淡。

實驗 2 實驗試試看

1. ~ 4. 題為題組

二氧化氮與四氧化二氮之間存在下列平衡： $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + \text{Q}$ 。欲研究溫度、壓力改變對平衡系的影響，首先使用銅線和濃硝酸來製備 NO_2 氣體。試回答下列問題：

- (C) 1. 以下列裝置（中間試管）收集濃硝酸和銅線反應所生成的氣體，何者可使收集到的氣體中，空氣的含量減到最少？



(1. 因 NO_2 的密度大於空氣故(C)圖的配置可將空氣趕至試管上方排出，故選(C)。)

2. 燒杯內放置濃氫氧化鈉水溶液的目的為何？實驗結束後，將燒杯內的水蒸乾，除氫氧化鈉外，最有可能得到哪一種晶體（以化學式表示）？

答案 吸收 NO_2 並加以中和； NaNO_2 與 NaNO_3

(2. NO_2 遇氫氧化鈉可被吸收： $2\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，產生的 $\text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ 離子可與水中的 Na^+ 結合形成 NaNO_2 與 NaNO_3 。)

3. 若進行下列操作，得到實驗結果如下表，試完成表格：（表格中反應方向請用「向左」、「向右」回答， NO_2 莫耳數、 N_2O_4 濃度請用「增加」、「減少」、「不變」回答，系統顏色請用「變深」、「變淡」回答。）

答案

操作	反應方向	NO_2 莫耳數	N_2O_4 濃度	系統顏色
定壓下加 He	向左	增加	減少	變淡
定容下加 He	不移動	不變	不變	不變

(3. 定壓下加 He 視同將體積擴大，使各物質分壓下降，平衡朝係數和較大的方向移動，定容下加入不反應氣體，平衡不移動。)

- (A C) 4. 下列哪些操作會同時讓正、逆反應速率增加？

E

- (A)把注射筒放到熱水中 (B)把注射筒放到冰水中 (C)縮小注射筒體積
(D)擴大注射筒體積 (E)加入催化劑

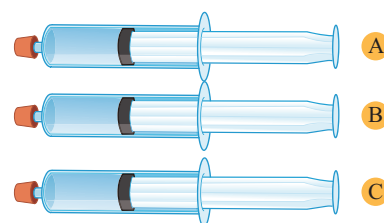
(4. (B)(D)會降低，故選(A)(C)(E)。)

- (D) 5. 於常溫下，分別從貼有標籤為 NO_2 及 CO_2 的兩鋼瓶中吸入等體積氣體於 A 及 B 兩注射筒內。兩注射筒的壓力，一直保持與外界壓力一樣。下列之敘述何者正確？

- (A) 於常溫下的 A 內 NO_2 的分子數等於 B 內 CO_2 的分子數
 (B) 於冰水中，A 內氣體的體積大於 B 內氣體的體積
 (C) 於熱水中，A 內氣體的體積小於 B 內氣體的體積
 (D) 將 A 由熱水中移至冰水，其顏色由濃轉淡

(5. (A) 由於 $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + \text{熱}$ ，立刻達平衡，故 NO_2 之分子數少於 CO_2 ；(B) 溫度降低，A 平衡向右，分子數減少，體積 $V_A < V_B$ ；(C) 溫度升高，A 平衡向左，分子數 (NO_2 與 N_2O_4 之和) 增加，體積 $V_A > V_B$ ；(D) 低溫，平衡向右，變淡。故選(D)。

- (B C) 6. 於常溫下，將含有 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 達到平衡的混合氣體，取出等體積氣體，分別通入附有膠塞的兩支注射針筒 (A 與 C)，另取一支同樣的注射針筒 B 抽進等體積的空氣後，三支注射針筒的壓力，一直保持與外界壓力一樣。下列敘述哪些正確？



- (A) 於常溫下針筒 A 內的 NO_2 分子數等於針筒 B 內空氣的分子數
 (B) 將針筒 A 和 B 放置在熱水浴數分鐘後，針筒 A 內氣體的體積大於針筒 B 內氣體的體積
 (C) 將 A 由熱水中移至冰水中，其顏色由濃轉淡
 (D) 將 A 的活塞向內壓，幾秒後與 C 比較，A 的顏色較淡
 (E) 將 A 的活塞由裡往外拉，其顏色迅速變淡，再逐漸轉濃，平衡時顏色比 C 深

(6. A 針筒存在此平衡： $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + \text{熱}$ 。(A) A、B 兩針筒之壓力、溫度、體積相同，故兩針筒內所含分子數相同。但 A 針筒中包含 NO_2 與 N_2O_4 兩種氣體，故 NO_2 之分子數 + N_2O_4 之分子數 = 空氣之分子數。可知 NO_2 之分子數 < 空氣之分子數；(B) 溫度升高，A 針筒平衡左移，氣體總莫耳數增加，體積增大；(C) 溫度下降，平衡右移， $[\text{NO}_2]$ 減少，顏色變淡；(D) 針筒 A 活塞向內壓，總壓增加平衡右移， $[\text{NO}_2]$ 與 $[\text{N}_2\text{O}_4]$ 皆增加，顏色變深；(E) 與(D)相反， $[\text{NO}_2]$ 減少，顏色變淡。故選(B)(C)。

學習成效診斷

單選題

(D) 1. 下列何種反應特徵，可用來判定任意反應是否已達平衡？

(A) 反應物減少的總質量等於生成物增加的總質量

(B) 正、逆反應停止進行

(C) 反應物濃度等於生成物濃度

(D) 反應物與生成物的濃度維持定值

(E) 限量試劑完全用盡

(1. (A)對於任何化學反應，平衡達成的前、中、後各階段均遵守質量守恆，因此不能用來判斷是否已達平衡；(B)正、逆反應不會停止；(C)平衡時，反應物與生成物濃度不一定會相等，須由平衡常數 K 計算；(E)限量試劑完全用盡為完全反應，不是化學平衡。故選(D)。)

(A) 2. 下列哪一項不是達成化學平衡必備的要件？

(A) 勻相反應 (B) 可逆反應 (C) 密閉反應系

(D) 系統恆溫 (E) 正、逆反應速率相等

(2. (A)反應平衡不一定在勻相反應中達成，異相反應亦可形成反應平衡，例如 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ，故選(A)。)

(C) 3. 有關氣體反應： $4\text{H}_2(\text{g}) + \text{CS}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ ，下列各項 K_c 與 K_p 關係式中何者正確？

(A) $K_c = \frac{5}{3}K_p$ (B) $K_c = K_p \left(\frac{1}{RT}\right)^{\frac{1}{2}}$ (C) $K_c = K_p \left(\frac{1}{RT}\right)^{-2}$ (D) $K_c = K_p (RT)^{-2}$

(3. 由 $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ ，故 $K_p = K_c (RT)^{-2}$ ， $K_c = K_p \times \left(\frac{1}{RT}\right)^{-2}$ ，故選(C)。)

(C) 4. $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 分解為 $\text{CaO}(\text{s})$ 與 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的平衡反應式如右： $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ，已知 827°C 時，此反應的平衡常數 $K_p = 1.1$ (以 atm 表示)，若取 1.0 莫耳的 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 置入一體積為 8.2 公升的容器後，將容器抽至真空，並將容器加熱到 827°C 。在此溫度下，當反應達到平衡時，定容下再抽出 0.05 mol CO_2 ，則容器達平衡時， CO_2 氣體的壓力為多少 atm？

(A) 11 (B) 10.45 (C) 1.1 (D) 0.55 (E) 0.11

(4. $K_p = P_{\text{CO}_2} = 1.1 \text{ atm}$ ，由 $PV = nRT$ 可知 $n = \frac{1.1 \times 8.2}{0.082 \times (827 + 273)} = 0.1 \text{ mol}$ 。代表系統達平衡時，內含 0.1 mol CO_2 。今若抽出 0.05 mol CO_2 ，因 CaCO_3 有 1 mol，故 CaCO_3 可繼續向右分解至 $P_{\text{CO}_2} = 1.1 \text{ atm} = K_p$ ，故 CO_2 分壓不變，仍為 1.1 atm。故選(C)。)

(C) 5. 下列平衡，採 () 內的措施，達新平衡後，何者畫線部分物質的濃度增大？

(A) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \underline{\text{HCl}(\text{g})}$ (加入 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$)

(B) $2\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) = \underline{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$ (加入 $\text{NaOH}(\text{aq})$)

(C) $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{N}_2(\text{g}) + \underline{\text{O}_2(\text{g})}$ (在溫度及容器體積不變下充入 O_2)

(D) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) = \underline{\text{CH}_3\text{COO}^-}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$ (加水)

(5. (A)加入固體物質，平衡不移動；(B)酸鹼中和，平衡左移，故 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的濃度變小；(C)平衡左移，但外加 O_2 ，仍會使 O_2 的濃度較原本高；(D)所有物質濃度都變小。故選(C)。)

- (C) 6. 哈柏法製氨的平衡反應為 $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g}) + 92 \text{ kJ}$ ，則下列何措施既可增大製氨的反應速率又可增加氨的產率？

(A) 升高溫度 (B) 降低溫度 (C) 增大壓力 (D) 減小壓力 (E) 加入催化劑

(6. (A)(B) 增溫可增加反應速率，但平衡向左移動，產率降低；降溫雖然會使產率增加，但會使反應速率變慢。(C) 增大壓力，濃度增加，速率變快，又因左係數 > 右係數，故平衡右移，氨的產率增加。(D) 降壓則反之；(E) 催化劑不影響平衡移動，故選(C))

- (B) 7. 下列各反應中，畫底線的物質原平衡濃度為 C_1 ，定溫下將反應體積減半，新平衡濃度為 C_2 ，則哪一組反應會符合 $1 < \frac{C_2}{C_1} < 2$ ？

(A) $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \underline{\text{CO}_2(\text{g})}$

(B) $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \underline{\text{Cl}_2(\text{g})}$

(C) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2 \underline{\text{HCl}(\text{g})}$

(D) $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \underline{\text{NO}_2(\text{g})}$

(E) $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) = \underline{\text{CO}_2(\text{g})} + \text{NO}(\text{g})$

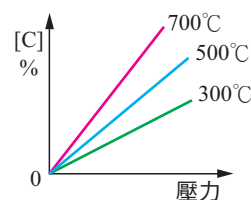
(7. 體積減半時，則各氣態成分濃度瞬間加倍，但隨著平衡向係數總和小的方向移動，則係數總和較大的一方最後的平衡濃度必符合條件： $1 < \frac{C_2}{C_1} < 2$ 。

(A) $K_c = [\text{CO}_2]$ ，故 $\frac{C_2}{C_1} = 1$ ；(B) 平衡左移， $1 < \frac{C_2}{C_1} < 2$ ；

(C) 平衡不移動， $\frac{C_2}{C_1} = 2$ ；(D) 平衡右移， $\frac{C_2}{C_1} > 2$ ；

(E) 平衡不移動， $\frac{C_2}{C_1} = 2$ ，故選(B))

- (C) 8. 有一反應 $a \text{A}(\text{g}) + b \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons c \text{C}(\text{g}) + Q$ 千焦，此反應於不同溫度及壓力時，C 之平衡濃度百分率如右圖所示，則下列何者正確？

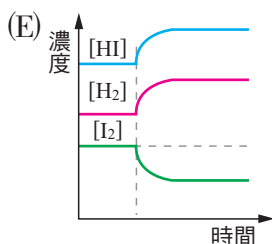
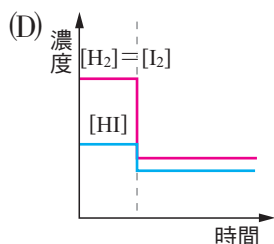
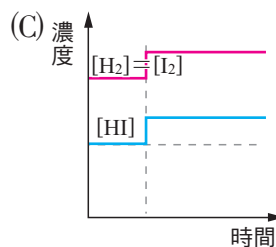
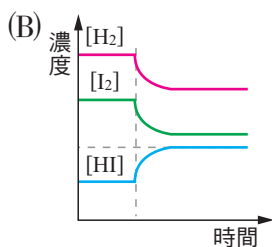
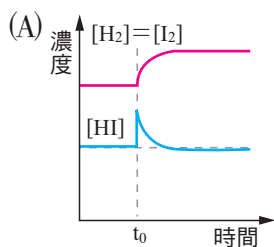


(A) $a + b > c$ ， $Q > 0$ (B) $a + b < c$ ， $Q > 0$

(C) $a + b > c$ ， $Q < 0$ (D) $a + b < c$ ， $Q < 0$

(E) $a + b = c$ ， $Q < 0$ (8. (1) 同溫下壓力增大，往係數和小的方向平衡，由圖得知 [C] 增大，代表 $a + b > c$ ；(2) 同壓下，溫度升高，與吸熱方向平衡，由圖得知 [C] 增大，代表正反應為吸熱，方程式 Q 在右方，即 $Q < 0$ ，故選(C))

- (C) 9. $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ 達平衡，在 t_0 時將系統體積縮小一半，則其濃度對時間作圖應為下列何者？



(9. 體積減半瞬間，各物種的濃度同時增大為 2 倍，且因為左右係數相等，故平衡不移動，故選(C))

(10. $K_{sp} = s^2 = 1 \times 10^{-10}$, $s = 1 \times 10^{-5}$, 故選(D)。(D) 10. BaSO_4 的溶解度積 (K_{sp}) 為 1.0×10^{-10} , 則 BaSO_4 飽和溶液之濃度為何?(A) $0.5 \times 10^{-10} \text{ M}$ (B) $0.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ (C) $5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ (D) $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ (E) $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (D) 11. 25°C 時 0.1 M 的 NaCl(aq) 10 升 , 約可溶解若干毫克的 AgCl(s) ? (AgCl 的 $K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$, 原子量: $\text{Cl} = 35.5$, $\text{Ag} = 108$) (11. 解析詳見 P.176。)(A) 5.17×10^{-8} (12. $\text{SrF}_2(\text{s}) = \text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{F}^{-}(\text{aq})$)(B) 5.17×10^{-6} 反應初始 0 M 0.1 M(C) 3.22×10^{-8} 反應過程 $+ 4 \times 10^{-10}$ $+ 8 \times 10^{-10}$ (D) 2.58×10^{-3} 化學平衡 4×10^{-10} $0.1 + 8 \times 10^{-10}$ (E) 8.39×10^{-7} 則 $K_{sp} = (4 \times 10^{-10})(0.1 + 8 \times 10^{-10})^2$, 因 0.1 $\gg 8 \times 10^{-10}$, $0.1 + 8 \times 10^{-10} \approx 0.1 \text{ M}$,可計算得 $K_{sp} = 0.01 \times 4 \times 10^{-10} = 4 \times 10^{-12}$ 。純水中, $K_{sp} = 4 \times 10^{-12} = 4s^3$, $s = 10^{-4} \text{ (M)}$, 故選(A)。(A) 12. 已知 $\text{SrF}_2(\text{s})$ 在 0.1 M KF 中溶解 $4 \times 10^{-10} \text{ M}$, 求 $\text{SrF}_2(\text{s})$ 在純水中的溶解度約為多少 M?(A) 10^{-4} (B) 1.26×10^{-2} (C) 4×10^{-4} (D) 5.04×10^{-2} (E) 8×10^{-6} (14. $K_c = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{1000}{10} = 100$ 。(B) $k_{\text{正}}$ 不變; (D) $Q_c = \frac{(2.0)^2}{(1.0)(1.0)} = 4 < K_c$, 反應向 $\rightarrow$;(E) K_c 除非很大, 否則不可視為完全反應, 故選(A)(C)。

多選題

(A C) 13. 900 K 時, 下列五組條件在相同容器內進行 $2 \text{ 甲(g)} + \text{乙(g)} = 3 \text{ 丙(g)} + 2 \text{ 丁(g)}$ 反應, 哪些具有相同的平衡濃度? (13. 解析詳見 P.176。)

E

	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
[甲]	2 M	4 M	3 M	4 M	1 M
[乙]	1 M	2 M	1.5 M	2 M	0.5 M
[丙]	3 M	0 M	1.5 M	1 M	4.5 M
[丁]	2 M	1 M	1 M	0 M	3 M

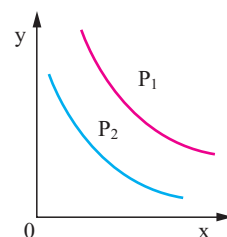
(A C) 14. 氫氣可與氣體 X_2 進行反應, 其反應如下: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{X}_2(\text{g}) = 2 \text{ HX(g)}$ 。已知在 25°C 、 1 大氣壓 時, 其正向與逆向反應速率常數分別為 1000 與 $10 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 下列有關 H_2 、 X_2 與 HX 在密閉容器內反應的敘述, 哪些正確?(A) 將各 1.0 莫耳 的 H_2 與 X_2 置於密閉容器中, 反應到達平衡時, 氫氣為 $1/6 \text{ 莫耳}$ (B) 若加倍 H_2 與 X_2 的起始濃度, 則正向反應速率常數將改變為 4000 (C) 各 1.0 莫耳 的 H_2 與 X_2 反應到達平衡後, 再加入 10.0 莫耳 的 HX , 則 $\frac{[\text{HX}]^2}{[\text{H}_2][\text{X}_2]}$ 會趨近於 100 (D) 若系統中恰有 1.0 莫耳 H_2 、 1.0 莫耳 X_2 與 2.0 莫耳 HX 時, H_2 與 X_2 的莫耳數不會隨時間變化而改變(E) 由於 H_2 與 X_2 可完全反應, 故反應不會達到平衡

(A E) 15. 在 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ 的平衡中，哪些能使平衡右移且棕色變深？

- (A)加熱 (B)壓縮容器體積 (C)擴大容器體積 (D)定溫定容下加入 Ne (E)定容下加入 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ (15. (A)加熱會促使反應往吸熱反應方向(向右)移動，使 NO_2 濃度上升；(B)壓縮容器體積會使 NO_2 濃度上升，儘管平衡左移會使 NO_2 濃度些微下降，但仍然比原本高；(C)擴大容器體積會使 NO_2 濃度下降，儘管平衡右移會使 NO_2 濃度些微上升，但仍然比原本低；(D)定溫定容下加入不反應氣體，不會影響平衡的移動；(E)加入 N_2O_4 會使平衡右移， NO_2 濃度上升。故選(A)(E)。)

(B C) 16. 某反應： $\text{A}(\text{s}) + b \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons c \text{C}(\text{g})$ 達到平衡時，溫度和壓力對該反應的影響如圖所示：壓力 $P_1 > P_2$ ，x 軸表示溫度，y 軸表示平衡混合氣體中 B 的體積。由此可判斷，下列哪些正確？

- (A)此為放熱反應 (B)此為吸熱反應
(C) $b < c$ (D) $b > c$
(E)此反應不吸熱亦不放熱



(16. (1)同溫下， P_1 時 B 的體積大於 P_2 時的體積，又 $P_1 > P_2$ ，因壓力增大，平衡向係數小的方向移動，故 $b < c$ 。(2)同壓下，溫度升高往吸熱方向移動，由圖可知溫度升高，B 的體積減少，故平衡向右移動，故此為吸熱反應。故選(B)(C)。)

◎ 非選題

17. 試寫出下列反應的平衡常數表示式：

- (1) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{NH}_3(\text{aq})$
(2) $\text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ag}(\text{s})$
(3) $\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{F}^-(\text{aq})$
(4) $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$

答案：(1) $K_c = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$ ；(2) $K_c = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$ ；(3) $K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$ ；(4) $K_p = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{P_{\text{CO}_2}}$

18. 某溶液 100 毫升中含 0.1 M 的 Cl^- 與 0.1 M 的 CrO_4^{2-} ，將此溶液逐漸滴入硝酸銀時（設體積不變），則：（ AgCl 與 Ag_2CrO_4 的 K_{sp} 分別為 1.8×10^{-10} 、 2.5×10^{-12} ）

- (1) 何種沉澱先生成？
(2) 當第二種沉澱生成時， $[\text{Cl}^-]$ 為何？

答案：(1) AgCl ；(2) $3.6 \times 10^{-5} \text{ M}$

(18. (1)欲生成 AgCl 的沉澱， $[\text{Ag}^+][0.1] > 1.8 \times 10^{-10}$ ，即 $[\text{Ag}^+] > 1.8 \times 10^{-9}$ ；
欲生成 Ag_2CrO_4 的沉澱， $[\text{Ag}^+]^2[0.1] > 2.5 \times 10^{-12}$ ，即 $[\text{Ag}^+] > 5 \times 10^{-6}$ ，故先生成 AgCl 沉澱。
(2)當 Ag_2CrO_4 的沉澱生成時， $[\text{Ag}^+] \geq 5 \times 10^{-6}$ ，此時 AgCl 要維持其 K_{sp} 值。
 $5 \times 10^{-6} \times [\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-10}$ ， $[\text{Cl}^-] = 3.6 \times 10^{-5}$ 。)

歷屆試題精選

單選題

- (A) 1. 若某氣體的化學反應： $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons cC(g) + dD(g)$ 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，哪一項正確？

(A) 當 $a + b = c + d$ 時， $K_c = K_p$
 (B) 改變反應溫度，平衡常數不變
 (C) 平衡常數大小可藉由添加催化劑來改變
 (D) 平衡常數中的 K_c 可由化學反應式來決定，但 K_p 則不能
 (E) 反應達到平衡時，正反應與逆反應的反應速率皆等於零

【106.指考】

- (E) 2. 在密閉容器中，某氣體 X 可分解成氣體 Y 和氣體 Z。此一可逆反應如下：



反應式中的 m 、 n 、 p 為係數。假設 X、Y、Z 均為理想氣體，反應的濃度平衡常數為 K_c ，而以分壓表示的平衡常數為 K_p 。若 K_c 等於 K_p ，且溫度上升時平衡常數也會增大，則下列敘述，哪一項正確？

【104.指考】

- (A) $q < 0$
 (B) $m < n + p$
 (C) 反應達平衡後，定溫下若容器體積加倍，則平衡會向左移動
 (D) 反應達平衡後，定溫定容下加入 $Ar(g)$ ，則平衡會向右移動
 (E) 反應達平衡後，定溫定容下若加入 Y 氣體，則當系統達到新的平衡時，Z 氣體的分壓會降低

(2. 勒沙特列原理：於平衡系統中，改變一種因素（濃度、壓力、溫度等），則平衡會向「減少此因素」的方向移動。

(A) $T \uparrow$ 、 $K_c \uparrow$ ，則平衡右移， $\Delta H > 0$ （吸熱），故 $q > 0$ ；(B) $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ ，若 $K_c = K_p \Rightarrow \Delta n = 0 \rightarrow m = n + p$ ；(C) 定溫下，容器體積加倍（分壓皆減半），因左右係數相同，故平衡不移動；(D) 定溫定容下，加入 $Ar(g)$ （分壓皆不變）， K_p 不變，故平衡不移動；(E) 定溫定容下，加入 Y，Y 瞬間濃度上升，為使 K_p 回復原來定值，平衡向左移動達新平衡時，Z 分壓會降低，Y 則仍然比原本大。故選(E)。

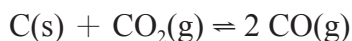
- (A) 3. 在固定溫度與體積時，於密閉系統中進行下列反應且也達到平衡： $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ ，若所有的氣體均符合理想氣體的條件，而加入少量的 $Ar(g)$ 使系統的總壓力增大，則下列敘述何者正確？

(A) 加入 $Ar(g)$ 後，各反應物的濃度不變
 (B) 當再加入更多的 $Ar(g)$ 後，達到平衡時會產生更多的 $HI(g)$
 (C) 反應會向左進行而達到平衡
 (D) 反應的平衡常數會變大
 (E) $Ar(g)$ 會參與反應

(3. (A)(B)(C) 加入 Ar 後，總壓增大，但分壓不變，故平衡不移動，各反應物的濃度不變；(D) 定溫下平衡常數不變；(E) Ar 為惰性氣體，不會參與反應。故選(A)。

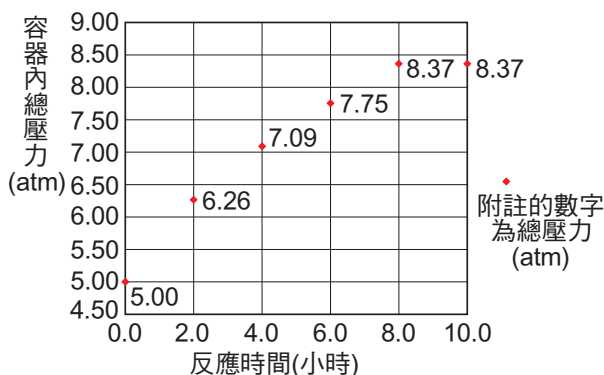
【100.指考】

- (D) 4. 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，如下圖。反應式如下：

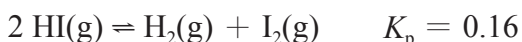


當反應達成平衡時，仍有固態碳殘留於容器中。

假設 CO_2 及 CO 均為理想氣體，根據上述資料，則下列敘述何者正確？



- (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 0.053 莫耳
 (C) 反應達成平衡時， CO 的分壓為 3.37 atm
 (D) 此反應的平衡常數 K_p 約為 27.9
 (E) 若在相同容器中，改注入各 0.0263 莫耳的 CO_2 及 CO 的氣體，當反應達成平衡時， CO_2 氣體的莫耳數將增加 (4. 解析詳見 P.176。) 【105.指考】
- (A) 5. 氟化鉛 (PbF_2) 為難溶於水的化合物，其溶度積 (K_{sp}) 為 3.2×10^{-8} ，而氫氟酸 (HF) 是弱酸，其酸解離常數 K_a 為 6.8×10^{-4} 。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。試問加入下列哪一物質於此溶液中，最能增加 PbF_2 的溶解度？ 【107.指考】
- (A) $\text{HNO}_3\text{(aq)}$ (B) $\text{NaNO}_3\text{(aq)}$ (C) $\text{Pb(NO}_3)_2\text{(aq)}$
 (D) NaF(aq) (E) $\text{PbF}_2\text{(s)}$ 晶體 (5. 解析詳見 P.176。)
- (D) 6. 將 1.92 克 HI 氣體注入 1.0 公升的真空容器內，在 732 K 下進行下列反應：



當反應達平衡時，容器內總壓為 0.90 大氣壓，則此時 HI(g) 的分壓為多少大氣壓？ (HI ，分子量 = 128) 【107.指考】

- (A) 0.20 (B) 0.25 (C) 0.40 (D) 0.50 (E) 0.80

$$(6. PV = nRT, P(\text{atm}) \times 1(\text{L}) = \frac{1.92}{128}(\text{mol}) \times 0.082 \times 732(\text{K}))$$

$$\therefore P_{\text{HI}} = 0.90(\text{atm})$$

此反應式兩邊的「係數總和相等」，故平衡前後總壓不變。



$$\text{初} \quad 0.90 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{反} \quad -2x \quad +x \quad +x$$

$$\text{平} \quad 0.90 - 2x \quad x \quad x$$

$$K_p = \frac{(P_{\text{H}_2})(P_{\text{I}_2})}{(P_{\text{HI}})^2}, 0.16 = \frac{x^2}{(0.90 - 2x)^2}, 0.40 = \frac{x}{(0.90 - 2x)}$$

$$\therefore x = 0.20, P_{\text{HI}} = 0.90 - 2x = 0.50(\text{atm}), \text{故選(D)。}$$

多選題

- (B E) 7. 在室溫，將無色的 N_2O_4 密封於玻璃容器。若將其浸沒於 35°C 的水中，則見其逐漸變成褐色。若換成浸沒於 45°C 的水中，則出現深褐色。下列述何者正確？

(A) 此一增高溫度時的反應，為放熱反應
 (B) 若將容器重新浸沒於冰水，則其深褐色會褪去
 (C) 因容器為密封，變色不會改變容器內之總分子數
 (D) 與增高溫度時的顏色變化最相關的，是反應速率的改變
 (E) 與增高溫度時的顏色變化最相關的，是化學平衡的移動

【93.指考】

(7. (A) N_2O_4 (無色) $\rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ (紅棕色) 為吸熱；(B) 降溫時反應向左移動，顏色變淺；(C) 變色時，因為係數和不相等，故分子數會變；(D)(E) 變色是因為平衡常數改變，發生平衡的移動。故選(B)(E)。)

- (D E) 8. 在 25°C 時，草酸鋇微溶於水，其反應式及其溶度積常數 K_{sp} 如下：



試問在飽和草酸鋇溶液中，加入下列哪些物質，可能增加草酸鋇在該溶液中的溶解度？(CaC_2O_4 的 $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-9}$)

【101.指考】

(A) H_2O (B) Ba^{2+} (C) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (D) H^+ (E) Ca^{2+}

(8. $\text{BaC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$)

(A) 加水稀釋只會提高溶解的量，溶解度不會變， $[\text{Ba}^{2+}]$ 及 $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ 均與稀釋前相同；(B) 加入 Ba^{2+} 為共同離子，將使 $[\text{Ba}^{2+}]$ 上升，根據勒沙特列原理，平衡左移，則溶解度會下降；(C) 同理於(B)，加入共同離子 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ，將使溶解度下降；(D) 加入 H^+ 會發生反應： $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^-(\text{aq})$ 造成 $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ 下降，根據勒沙特列原理，平衡將右移，則溶解度上升；(E) 加入 Ca^{2+} ，會發生沉澱反應： $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})$ 使 $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ 下降，根據勒沙特列原理，平衡將右移，則溶解度上升。故選(D)(E)。)

- (A B) 9. 常溫下，已知硫酸鈣與硫酸鋇的溶度積常數 (K_{sp}) 分別為 2.5×10^{-5} 和

D E 1.7×10^{-10} 。則下列有關溶液的敘述，哪些是正確的？

【96.指考】

(A) 硫酸鈣在純水中的溶解度為 $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$
 (B) 硫酸鈣在 0.10 M 氯化鈣溶液的溶解度為 $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$
 (C) 硫酸鋇在 0.01 M 氯化鋇溶液的溶解度為硫酸鋇在純水中溶解度的一半
 (D) 將 $50 \text{ 毫升 } 0.01 \text{ M}$ 氯化鋇溶液，加入 $50 \text{ 毫升 } 0.01 \text{ M}$ 硫酸鉀溶液，會有沉澱產生
 (E) 若將 0.05 M 硫酸鉀溶液，逐滴加入一 100 mL 含 0.01 M 氯化鋇及 0.01 M 氯化鈣的混合水溶液中，則會先產生硫酸鋇沉澱

(9. (A) CaSO_4 之 $K_{\text{sp}} = S^2 = 2.5 \times 10^{-5}$ ， $S = 5 \times 10^{-3} (\text{M})$ ；

(B) $\text{CaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ， $(0.1 + x) \cdot x = 2.5 \times 10^{-5}$ ， $x = 2.5 \times 10^{-4} (\text{M})$ ；

(C) $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
 在 0.01 M BaCl_2 中 $-S_1$ $0.01 + S_1$ S_1
 在純水中 S_2 S_2 S_2

$(0.01 + S_1) \times S_1 = 1.7 \times 10^{-10}$ ， $S_1 = 1.7 \times 10^{-8} (\text{M})$ ， $S_2^2 = 1.7 \times 10^{-10}$ ， $S_2 = 1.3 \times 10^{-5}$ ， $\frac{S_1}{S_2} = 1.3 \times 10^{-5}$ ；

(D) 混合後 $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0.005 (\text{M})$ ， $Q = 0.005 \times 0.005 = 2.5 \times 10^{-5} > 1.7 \times 10^{-10}$ ， $\therefore$ 有沉澱產生；

(E) $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] = 0.01 \text{ M}$ ，而 BaSO_4 之 K_{sp} 較小，所以先沉澱。故選(A)(B)(D)(E)。)

10. ~ 11. 題為題組

一氧化氮和二氧化氮為常見的空氣污染物。汽機車引擎的高溫可促使空氣中的氮氣與氧氣反應產生一氧化氮，一氧化氮再與空氣中的氧氣反應產生紅棕色二氧化氮，其反應式如式(1)所示。兩分子的二氧化氮在密閉系統中可結合生成無色的四氧化二氮氣體，其反應式如式(2)所示。



- (B C) 10. 在定溫下，式(1)反應物初濃度
D ([NO]₀、[O₂]₀)與生成NO₂之

初速率的關係如右表所示。下列
相關敘述，哪些正確？

(A)反應物NO的反應級數為1

(B)反應物O₂的反應級數為1

(C)此反應之速率常數之數值為7000

【109.指考】

(D)若[NO]₀為0.030 M，[O₂]₀為0.010 M，則生成NO₂之初速率為6.3×10⁻²
M/s

(E)若要改善汽車排放廢氣污染可加裝觸媒轉化器，以加快生成NO₂之速率

(10. (A)由實驗1、2可知，[NO]₀變2倍，r_{NO₂}變4倍，NO反應級數為2；(B)由實驗1、3可知，[O₂]₀變2倍，r_{NO₂}變2倍，O₂反應級數為1；(C)由(A)(B)得 r_{NO₂} = k_{NO₂}[NO]²[O₂]，由實驗1求 k_{NO₂}，1.4×10⁻² = k_{NO₂} × (0.010)² × 0.020 ⇒ k_{NO₂} = 7000 (M⁻²·s⁻¹)；(D) r_{NO₂} = 7000 × (0.030)² × 0.010 = 6.3×10⁻² (M/s)；(E)觸媒轉換器可將NO₂還原為N₂。故選(B)(C)(D)。)

- (A B) 11. 在定溫下，測得式(2)的平衡常數(K_c)為16。下列有關此反應的敘述，哪
E 些正確？

【109.指考】

(A)此反應的平衡常數 $K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$

(B)反應到達平衡時，容器內顏色雖不再變化，但NO₂的結合反應與其逆反應仍
持續進行

(C)在此溫度下，壓縮系統體積為原有之一半，則平衡會向右移動，導致平衡常
數數值增大

(D)在此溫度下，反應式： $\text{NO}_2(\text{g}) = \frac{1}{2} \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的平衡常數 $K_c = 8.0$

(E)在此溫度下，反應式： $\frac{1}{2} \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = \text{NO}_2(\text{g})$ 的平衡常數 $K_c = 0.25$

(11. (A) $K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = 16$ ；(B)達平衡時，雖顏色不變，但NO₂正反應、逆反應，仍持續進行；(C)壓縮V為
 $\frac{1}{2}$ ，則平衡向右(分子數減少，P↓)移動，但同溫下，K_c不變；(D)同溫下，反應式=式(2)× $\frac{1}{2}$ ：
 $\text{NO}_2(\text{g}) = \frac{1}{2} \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 式(3)， $K_c' = \frac{\sqrt{[\text{N}_2\text{O}_4]}}{[\text{NO}_2]} = \sqrt{\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}} = \sqrt{K_c} = \sqrt{16} = 4.0$ ；(E)同溫下，反應式=
式(3)之逆反應： $\frac{1}{2} \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = \text{NO}_2(\text{g})$ ， $K_c'' = \frac{[\text{NO}_2]}{\sqrt{[\text{N}_2\text{O}_4]}} = \frac{1}{K_c'} = \frac{1}{4.0} = 0.25$ 。故選(A)(B)(E)。)

Q 非選題

12. $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 分解為 $\text{CaO}(\text{s})$ 與 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的平衡反應式為： $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ，已知 850°C 時，此反應的平衡常數 $K_p = 1.21$ （以 atm 表示）。試回答下列(1)~(3)題：

- (1) 取 1.0 莫耳的 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 置入一體積為 10.0 公升的容器後，將容器抽至真空，並將容器加熱到 850°C 。在此溫度下，當反應達平衡時，容器內氣體的壓力應為幾大氣壓 (atm)？
- (2) 承(1)題，定溫下 (850°C)，將容器體積減為 5.0 公升，並加入 1.35 atm 的氮氣，當反應再度平衡時，容器內氣體的壓力應為幾大氣壓 (atm)？
- (3) 承第(1)題，定溫下 (850°C)，再加入 0.1 莫耳的 $\text{CaO}(\text{s})$ 於容器中，當反應再度平衡時，容器中的 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 與 $\text{CO}_2(\text{g})$ 莫耳數應如何變化？（以增加、減少、不變的方式表示）

答案：(1) 1.21；(2) 2.56；(3) 皆不變

(12. (1) $PV = nRT$, $1.21 \times 10 = n \times 0.082 \times 1123$, 故 $n = 0.13$ 莫耳，因為原始的碳酸鈣為 1 莫耳，故表示可達平衡，所以氣壓為 1.21 (atm) CO_2 之壓力，若計算出來 $n > 1$ 莫耳，則表示不能達平衡。

(2) 定溫下， K_p 值不變，雖加入氣體，但不與此平衡式反應，而體積縮為 5 升，所以平衡左移，達新平衡時， CO_2 的壓力仍為 1.21 (atm)，再加上氮的 1.35 (atm)，所以最終為 2.56 (atm)。

(3) 加入 CaO 並不影響平衡的移動。)

13. 測量醋酸銀溶度積 (K_{sp}) 的步驟如下：量取 0.20 M 的硝酸銀溶液及 0.20 M 的醋酸鈉溶液各 10.0 mL，令其混合產生醋酸銀沉澱，反應達到平衡後，過濾分離沉澱物。取出 10.00 mL 濾液，加入數滴適當指示劑後，隨即以 0.050 M KSCN 滴定之。當滴定到達終點時，共耗去 10.00 mL KSCN。至於醋酸根離子濃度，則另以其他方法分析之。

試回答下列問題：

【100.指考】

- (1) 以 SCN^- 滴定銀離子時，最常使用的指示劑為何？
- (2) 滴定終點時，溶液的顏色為何？
- (3) 醋酸銀飽和溶液中的醋酸根離子濃度為何？
- (4) 計算醋酸銀的溶度積 (K_{sp})

答案：(1) Fe^{3+} ；(2) 血紅色；(3) 0.05 M；(4) 2.5×10^{-3}

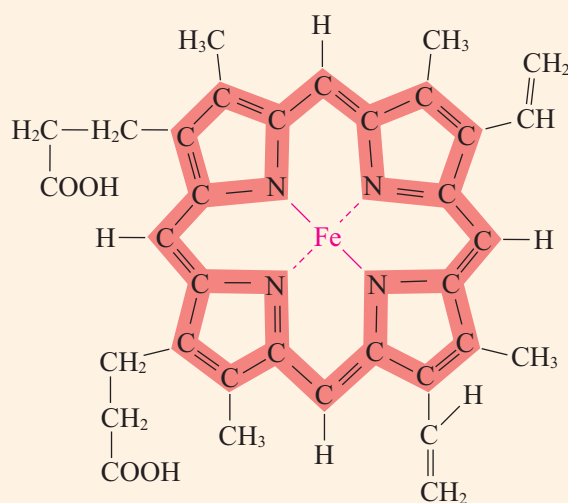
(13. (1)(2) $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}$ ， FeSCN^{2+} 為血紅色。

(3) $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{AgSCN}(\text{s})$ ； $n_{\text{Ag}^+} = 0.05 \times 10 = 0.5$ (mmol)， $[\text{Ag}^+] = \frac{0.5}{10} = 0.05$ (M) = $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ 。

(4) $K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Ag}^+]^2 = 2.5 \times 10^{-3}$ 。)



原血紅素 (heme)，又稱血基質，為生物體攜帶氧氣時非常重要的化學物質。原血紅素的化學結構如圖，為一個稱作紫質的環狀的四牙基與中心的亞鐵離子所形成的金屬錯合物。原血紅素在生物體中可與生物體的蛋白質鍵結後，形成血紅素 (hemoglobin，簡稱 Hb)，血紅素幾乎存在於所有的脊椎動物體中，可從呼吸器官攜帶氧氣致身體其他部位並釋放，以提供生物體運轉的能量。平均每克的血紅素可攜帶 1.34 毫升的氧氣，我



們可以用 $\text{Hb} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HbO}_2$ 表示，其平衡常數為 K_1 。血紅素與氧氣結合能力並不強，若在生物體中出現一些與血紅素中的 Fe^{2+} 離子鍵結能力較強的分子或離子，便可能與 Fe^{2+} 產生穩定的共價鍵而使得血紅素攜帶氧氣的功能大幅降低，進而導致生物體缺氧而死亡。例如在天氣寒冷時，若熱水器未放置於通風良好之處，易發生燃燒不完全而產生一氧化碳中毒的危險。一氧化碳與 Fe^{2+} 的鍵結力極強，其平衡式可表示為 $\text{Hb} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{HbCO}$ ，其平衡常數為 K_2 ，且已知 K_2 約為 K_1 的 200 倍。若不及時以適當的方式搶救，很可能會就此喪失寶貴的性命。請回答下列問題：

- (B) 1. 人體血液中血紅素的濃度約為 150 mg/L，依照上文請估算一公升的血液中血紅素於常溫常壓下約可攜帶多少莫耳的氧氣？
 (A) 5×10^{-7} (B) 8×10^{-6} (C) 2×10^{-5} (D) 4×10^{-4} (E) 7×10^{-3}
2. 吸入過多一氧化碳會使血紅素無法攜帶氧氣，導致一氧化碳中毒，嚴重可導致死亡，其反應方程式可表示為：

$$\text{HbO}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{HbCO} + \text{O}_2$$

 請計算此反應的平衡常數應為多少？
答：200
3. 若發生一氧化碳中毒常使用高壓氧治療，請依照在本章節學過的觀念說明高壓氧為何可以治療一氧化碳中毒？
答：見詳解
4. 思考看看，除了使用高壓氧治療外，還有什麼可能的方法可以治療一氧化碳中毒呢？
答：見詳解

(1. 一公升血液中有 150 mg 的血紅素，即 0.15 克，可攜帶 $0.15 \times 1.34 = 0.201 \text{ mL} = 2.01 \times 10^{-4} \text{ L}$ 的氧氣
 $2.01 \times 10^{-4} \text{ L}$ 的氧氣 = $\frac{2.01 \times 10^{-4}}{24.5} = 8.2 \times 10^{-6} \text{ mol}$ ，故選(B))

(2. $K = \frac{K_2}{K_1} = 200$)

(3. 通入高壓氧，使得反應式 $\text{HbO}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{HbCO} + \text{O}_2$ 右方產物濃度大量提高，故平衡會向左移動，導致攜帶氧氣的血紅素 HbO_2 的濃度提升)

(4. 可服用其他與 CO 結合力更強的物質，將血液中 CO(g) 濃度降低，如此反應式 $\text{HbO}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{HbCO} + \text{O}_2$ 左方的反應物濃度降低，平衡向左移動，可使攜帶氧氣的血紅素 HbO_2 的濃度提升)