

最新修訂版

高中

實用新化學

劉鎂仁編著

下冊

附

實驗指導、電腦測驗（單選、多選）、
美國CHEM 試題。

增訂

化學式、離子及沉澱物顏色、
化學方程式總整理。



央書局

G 633.8
2
851

港台書室

3.3 100 100 100
0 0 0 0 0

499822

高中

實用新化學

劉鏞仁編著



90097082

下冊



医学院1954年国庆惠贈
85年 月 日

中央書局

實用新化學 (下冊) 定價 \$ 8.00

實用新化學 (下冊)

定價 \$ 8.00

香港英皇道895號二樓

實用新化學

(下冊) 定價 \$ 8.00

版權所有 · 翻印必究

編著者 劉 銓 仁
發行人 張 煥 珪
印刷所 香港碧玉印刷廠
香港英皇道895號二樓

發行所 中央書局 香港英皇道多寶大廈四樓

一九七五年八月版

4.00元

元素週期表

IA 鹼金屬族
 IIA 鹼土金屬族
 IIIA 稀有金屬族
 IVA 稀有金屬族
 VA 稀有金屬族
 VIA 鈷族
 VIIA 錳族
 VIIIA 轉移三元素族
 IIB 銅族
 IIIB 鋅族
 IIIB 土族
 IV 碳族
 VA 氮族
 VIA 氧族
 VIIA 鹼金屬族
 VIIIA 稀有氣體族

1 H 氫 1.0080	2 He 氦 4.0026	3 Li 鋰 6.939	4 Be 鈹 9.012	5 B 硼 10.81	6 C 碳 12.011	7 N 氮 14.007	8 O 氧 15.994	9 F 氟 19.00	10 Ne 氖 20.183
11 Na 鈉 22.990	12 Mg 鎂 24.31	13 Al 鋁 26.98	14 Si 矽 28.09	15 P 磷 30.974	16 S 硫 32.064	17 Cl 氯 35.453	18 Ar 氬 39.948	19 K 鉀 39.102	20 Ca 鈣 40.08
21 Sc 釷 44.96	22 Ti 鈦 47.90	23 V 鈮 50.94	24 Cr 鉻 52.00	25 Mn 錳 54.94	26 Fe 鐵 55.85	27 Co 鈷 58.93	28 Ni 鎳 58.71	29 Cu 銅 63.54	30 Zn 鋅 65.37
31 Ga 鎵 69.72	32 Ge 矽 72.59	33 As 砷 74.92	34 Se 硒 78.96	35 Br 溴 79.909	36 Kr 氪 83.80	37 Rb 銣 85.47	38 Sr 銣 87.62	39 Y 鈾 88.91	40 Zr 鋯 91.22
39 Nb 鎢 92.91	40 Mo 鉬 95.94	41 Tc 錳 99	42 Ru 鈷 101.07	43 Rh 鎳 102.19	44 Pd 鈀 106.4	45 Ag 銀 107.870	46 Cd 鎘 112.41	47 In 銦 114.82	48 Sn 錫 118.69
49 Sb 銻 121.75	50 Te 碲 127.60	51 I 碘 126.90	52 Xe 氙 131.30	53 Ba 鋇 137.34	54 La 釷 138.91	55 Ce 鈰 140.12	56 Pr 鐮 140.91	57 Nd 鈳 144.24	58 Pm 釷 144.91
59 Sm 鈾 150.35	60 Eu 鈰 152.0	61 Gd 釷 157.25	62 Tb 鈳 158.92	63 Dy 鈳 162.50	64 Ho 鈳 164.93	65 Er 鈳 167.26	66 Tm 鈳 168.93	67 Yb 鈳 170.04	68 Lu 鈳 174.97
71 La 釷 138.91	72 Ce 鈰 140.12	73 Pr 鐮 140.91	74 Nd 鈳 144.24	75 Pm 釷 144.91	76 Sm 鈾 150.35	77 Eu 鈰 152.0	78 Gd 釷 157.25	79 Tb 鈳 158.92	80 Dy 鈳 162.50
81 Ho 鈳 164.93	82 Er 鈳 167.26	83 Tm 鈳 168.93	84 Yb 鈳 170.04	85 Lu 鈳 174.97	86 Hf 鈳 178.49	87 Ta 鈳 180.94	88 W 鎢 183.85	89 Re 鎢 186.2	90 Os 銻 190.2
91 Ir 銻 192.2	92 Pt 鉑 195.09	93 Au 金 197.0	94 Hg 汞 200.59	95 Tl 鉍 204.37	96 Pb 鉛 207.19	97 Bi 鉍 208.98	98 Po 鈷 210	99 At 砒 210	100 Rn 氡 222
101 Ac 鈳 227.0	102 Th 鈳 232.04	103 Pa 鈳 231.0	104 U 鈳 238.03	105 Np 鈳 237	106 Pu 鈳 242	107 Am 鈳 243	108 Cm 鈳 247	109 Bk 鈳 247	110 Cf 鈳 251
111 La 釷 138.91	112 Ce 鈰 140.12	113 Pr 鐮 140.91	114 Nd 鈳 144.24	115 Pm 釷 144.91	116 Sm 鈾 150.35	117 Eu 鈰 152.0	118 Gd 釷 157.25	119 Tb 鈳 158.92	120 Dy 鈳 162.50
121 Ho 鈳 164.93	122 Er 鈳 167.26	123 Tm 鈳 168.93	124 Yb 鈳 170.04	125 Lu 鈳 174.97	126 Hf 鈳 178.49	127 Ta 鈳 180.94	128 W 鎢 183.85	129 Re 鎢 186.2	130 Os 銻 190.2
131 Ir 銻 192.2	132 Pt 鉑 195.09	133 Au 金 197.0	134 Hg 汞 200.59	135 Tl 鉍 204.37	136 Pb 鉛 207.19	137 Bi 鉍 208.98	138 Po 鈷 210	139 At 砒 210	140 Rn 氡 222
141 Ac 鈳 227.0	142 Th 鈳 232.04	143 Pa 鈳 231.0	144 U 鈳 238.03	145 Np 鈳 237	146 Pu 鈳 242	147 Am 鈳 243	148 Cm 鈳 247	149 Bk 鈳 247	150 Cf 鈳 251
151 La 釷 138.91	152 Ce 鈰 140.12	153 Pr 鐮 140.91	154 Nd 鈳 144.24	155 Pm 釷 144.91	156 Sm 鈾 150.35	157 Eu 鈰 152.0	158 Gd 釷 157.25	159 Tb 鈳 158.92	160 Dy 鈳 162.50
161 Ho 鈳 164.93	162 Er 鈳 167.26	163 Tm 鈳 168.93	164 Yb 鈳 170.04	165 Lu 鈳 174.97	166 Hf 鈳 178.49	167 Ta 鈳 180.94	168 W 鎢 183.85	169 Re 鎢 186.2	170 Os 銻 190.2
171 Ir 銻 192.2	172 Pt 鉑 195.09	173 Au 金 197.0	174 Hg 汞 200.59	175 Tl 鉍 204.37	176 Pb 鉛 207.19	177 Bi 鉍 208.98	178 Po 鈷 210	179 At 砒 210	180 Rn 氡 222
181 Ac 鈳 227.0	182 Th 鈳 232.04	183 Pa 鈳 231.0	184 U 鈳 238.03	185 Np 鈳 237	186 Pu 鈳 242	187 Am 鈳 243	188 Cm 鈳 247	189 Bk 鈳 247	190 Cf 鈳 251
191 La 釷 138.91	192 Ce 鈰 140.12	193 Pr 鐮 140.91	194 Nd 鈳 144.24	195 Pm 釷 144.91	196 Sm 鈾 150.35	197 Eu 鈰 152.0	198 Gd 釷 157.25	199 Tb 鈳 158.92	200 Dy 鈳 162.50
201 Ho 鈳 164.93	202 Er 鈳 167.26	203 Tm 鈳 168.93	204 Yb 鈳 170.04	205 Lu 鈳 174.97	206 Hf 鈳 178.49	207 Ta 鈳 180.94	208 W 鎢 183.85	209 Re 鎢 186.2	210 Os 銻 190.2
211 Ir 銻 192.2	212 Pt 鉑 195.09	213 Au 金 197.0	214 Hg 汞 200.59	215 Tl 鉍 204.37	216 Pb 鉛 207.19	217 Bi 鉍 208.98	218 Po 鈷 210	219 At 砒 210	220 Rn 氡 222
221 Ac 鈳 227.0	222 Th 鈳 232.04	223 Pa 鈳 231.0	224 U 鈳 238.03	225 Np 鈳 237	226 Pu 鈳 242	227 Am 鈳 243	228 Cm 鈳 247	229 Bk 鈳 247	230 Cf 鈳 251
231 La 釷 138.91	232 Ce 鈰 140.12	233 Pr 鐮 140.91	234 Nd 鈳 144.24	235 Pm 釷 144.91	236 Sm 鈾 150.35	237 Eu 鈰 152.0	238 Gd 釷 157.25	239 Tb 鈳 158.92	240 Dy 鈳 162.50
241 Ho 鈳 164.93	242 Er 鈳 167.26	243 Tm 鈳 168.93	244 Yb 鈳 170.04	245 Lu 鈳 174.97	246 Hf 鈳 178.49	247 Ta 鈳 180.94	248 W 鎢 183.85	249 Re 鎢 186.2	250 Os 銻 190.2
251 Ir 銻 192.2	252 Pt 鉑 195.09	253 Au 金 197.0	254 Hg 汞 200.59	255 Tl 鉍 204.37	256 Pb 鉛 207.19	257 Bi 鉍 208.98	258 Po 鈷 210	259 At 砒 210	260 Rn 氡 222
261 Ac 鈳 227.0	262 Th 鈳 232.04	263 Pa 鈳 231.0	264 U 鈳 238.03	265 Np 鈳 237	266 Pu 鈳 242	267 Am 鈳 243	268 Cm 鈳 247	269 Bk 鈳 247	270 Cf 鈳 251
271 La 釷 138.91	272 Ce 鈰 140.12	273 Pr 鐮 140.91	274 Nd 鈳 144.24	275 Pm 釷 144.91	276 Sm 鈾 150.35	277 Eu 鈰 152.0	278 Gd 釷 157.25	279 Tb 鈳 158.92	280 Dy 鈳 162.50
281 Ho 鈳 164.93	282 Er 鈳 167.26	283 Tm 鈳 168.93	284 Yb 鈳 170.04	285 Lu 鈳 174.97	286 Hf 鈳 178.49	287 Ta 鈳 180.94	288 W 鎢 183.85	289 Re 鎢 186.2	290 Os 銻 190.2
291 Ir 銻 192.2	292 Pt 鉑 195.09	293 Au 金 197.0	294 Hg 汞 200.59	295 Tl 鉍 204.37	296 Pb 鉛 207.19	297 Bi 鉍 208.98	298 Po 鈷 210	299 At 砒 210	300 Rn 氡 222
301 Ac 鈳 227.0	302 Th 鈳 232.04	303 Pa 鈳 231.0	304 U 鈳 238.03	305 Np 鈳 237	306 Pu 鈳 242	307 Am 鈳 243	308 Cm 鈳 247	309 Bk 鈳 247	310 Cf 鈳 251

過渡元素
 鐳系
 土金屬
 鐳系
 土金屬

鐳系
 土金屬
 鐳系
 土金屬

編輯大意

本書依照高級中學課程標準並參考現行高中化學教本，美國化學教材研究會編著之 CHEMISTRY An Experimental Science 等書編著而成。

本書共分上、下兩冊，專供高二、三同學自修、複習之用。其特點如下：

1. 將課文敘述、計算原理、實驗教材及近年美國 CHEM 試題、各高中考試題，融會於整本書中，使讀者思考與實驗並進，瞭解試題重點。
2. 配合命題傾向，每章都有綜合練習、電腦測驗，並附詳細解答，供讀者練習，增進實力。
3. 本書原稿經多年試用與改進。編著者任教多年，對學生之學習情況及教材之選取有深入的瞭解。因此，本書內容必能適合學生實用；由淺而深，觸類旁通，發揮您的特長。相信您會對化學倍感興趣，獲得優異的成績。

本書排印倉促，錯誤疏漏之處，在所難免，深望學界先進與讀者隨時指正。

編著者 謹識

一九七五年八月

目 錄

第 十 章	化學反應之平衡.....	1
	綜合練習.....	44
第十一章	氧化還原.....	94
	綜合練習.....	117
第十二章	鹵 素.....	146
	綜合練習.....	161
第十三章	週期表第三列元素.....	179
	綜合練習.....	199
第十四章	週期表第一、第二兩行元素.....	215
	綜合練習.....	235
第十五章	週期表第一列過渡元素.....	254
	綜合練習.....	284
第十六章	核化學.....	307
	綜合練習.....	325
第十七章	碳化合物.....	343
	綜合練習.....	367
第十八章	生物化學.....	401
	綜合練習.....	410
附 錄	化學式、離子及沉澱物顏色、化學方程式、 酸之相對強度、標準氧化電位。	

第十章 化學反應之平衡

引言

1. “所謂平衡是一種狀態，意即一物系之性質由實驗測定，雖經長時間，外觀無法察出有何變化，但並非謂個別質點也不再發生變化……”路易士及藍道遜 (G. N. Lewis and M. Randall, 1923)。
2. $\text{H}^+(\text{aq})$ 與 $\text{OH}^-(\text{aq})$ 兩種離子，對於水溶液之性質及化學反應影響很大，凡能改變此二種離子濃度之物質稱為“酸與鹼”。

10-1 平衡之動力性

一、平衡之概念

1. 可逆反應 (Reversible reaction)：一反應系中，反應物隨時間之進行逐漸變成生成物；生成物也相互作用而生成反應物，如此正逆兩方向都可進行之反應稱為可逆反應，常以左右兩向之箭頭 ($\rightleftharpoons$) 表示。

例如 $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$ ，

2. 平衡狀態 (State of equilibrium)：於一可逆反應中，當正、逆反應速率相同時，此一反應物系不再發生明顯之變化，則稱此物系達到平衡狀態。例如 CO (無色) 與 NO_2 (紅棕色) 反應生成 CO_2 (無色) 和 NO (無色)， CO_2 亦可和 NO 作用生成 CO 和 NO_2 。反應物漸減，正反應速率漸漸變小，紅棕色 (NO_2) 也逐漸褪色；相反的，生成物 CO_2 和 NO 之濃度漸漸增加，同時也有部分之產物 (CO_2 和 NO) 作用生成反應物 (CO 和 NO_2)，逆反應速率漸漸增大。至正逆反應速率相同時，各成分濃度在巨視上保持不變，全系統之顏色不再變化了。

二、相變化之平衡

在密閉瓶內裝水，水與水蒸氣成平衡時表示蒸發與凝結之速率相同〔圖 10-1(A)〕。若水蒸氣分壓小於平衡之數值時，則蒸發之速率大於凝結之速率〔圖 10-1(B)〕至蒸發與凝結之速率相同為止。相反地，假若水蒸氣之分壓比平衡時為大，凝結速率便大於蒸發速率〔圖 10-1(C)〕，慢慢地又恢復平衡狀況。由此可知反應物系可自兩端 (左方之反應物與右方之生成物) 接近平衡。



圖 10-1 (A) 平衡狀況～蒸發速率等於凝結速率

(B) 蒸發速率大於凝結速率

(C) 凝結速率大於蒸發速率

將碘投入水和酒精混合液中可觀察到碘漸溶成液體一部分，使溶液呈紅棕色。用玻棒繼續攪拌時，碘量減少，顏色加深，最後到達碘量不再減少，顏色不再加深的狀況，此為平衡。

三 平衡之動力論

上述碘溶解的過程，在微視方面來研究：碘分子離開固體進入液體中，隨溶液中碘分子漸增，其中一部分碘分子也返回固體之一部分，此過程稱為沉澱或結晶。溶解碘之濃度增大時，沉澱速率亦隨之增大。碘分子在二相間往返發生移動，最後液體之紅棕色外觀上不變，實際上溶解與沉澱仍在等速率而方向相反地之進行者。

四 密閉系與開放系

1. 密閉系 (Closed system)：有一定量之物質，並且全體溫度均一的物系。平衡發生於密閉系，例如 25°C 時密閉器內之水與水蒸氣達成平衡。
2. 開放系 (Open system)：時時刻刻有物質進出的物系。在開放系中一種巨視性質不變（並非平衡）者稱為穩定狀態。例如：水龍頭之水，流出與進入之量相同。

五 平衡與穩定之比較

	平 衡	穩 定
①	密閉系	非密閉系
②	全系統溫度均一	溫度不定均一
③	可 逆	非 可 逆
例	一定溫度下密閉器內水蒸氣達飽和狀態	一定時間內燃燒一定量的蠟燭

【例題 10—1】下列物系中，何者屬於穩定狀態，何者屬於平衡狀態？二者均顯示性質不變。

- ① 一開口盤之水，在爐上沸騰，水溫為常數。
- ② 氣球中含有空氣及數滴水，球內壓力為常數。
- ③ 一蟻巢逐日活動，其蟻數為一常數。

＜解＞ ①、③屬於穩定狀態，②屬於平衡狀態。

10—2 化學反應之平衡

一、化學平衡之定性研究

1. 化學平衡之認識

將無色之 HI 1 mole 置入燒瓶中，密閉後加熱， HI 逐漸分解產生 H_2 與 I_2 （紫色），瓶中顏色漸增，繼續加熱至 500°C 並保持一定溫度，此時巨視上，瓶中顏色也保持一定。



若將 0.5 mole 之 H_2 與 0.5 mole 之 I_2 置於燒瓶中，密閉後加熱至 500°C ， H_2 與 I_2 作用生成 HI 而達平衡，此時瓶中顏色與上面之反應者相同。



由此可知，祇要在適當的一定條件下，同一反應系統從正反應或逆反應之任一方進行化學反應可達最後成分相同之平衡狀況。

2. 達化學平衡時各成分濃度一定，正逆反應速率相同。

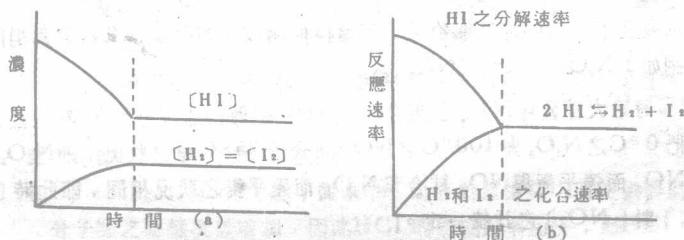


圖 10—2 化學平衡狀況

由圖 10—2 知反應開始時，反應物濃度大，正反應速率 ($2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$) 快，進行後生成物漸增，逆反應速率 ($2\text{HI} \leftarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$) 漸增；到

4 實用新化學

平衡時（圖中之虛線）各成分濃度不變，正逆反應速率相同。

3. 化學反應平衡系中之特性

- ① 外觀上反應系統不再有變化。
- ② 反應不完全，平衡系中必含有反應物與生成物，並且外觀上各成分之濃度不變。
- ③ 微視方面，仍在起化學變化，惟其正、逆反應速率相同。

4. 化學平衡之定性判別

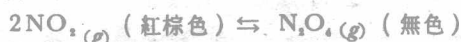
- ① 壓力變化： $\text{CaCO}_3(s)$ 在真空中加熱至

800°C 分解生成 $\text{CaO}(s)$ 和 $\text{CO}_2(g)$



此時因產生 $\text{CO}_2(g)$ 壓力逐漸增加到平衡時 CO_2 之濃度一定其壓力也保持一定，約為 $190 \text{ mm} \cdot \text{Hg}$ ，如圖 10-3 所示。

- ② 顏色變化： $\text{NO}_2(g)$ 在高溫時呈紅棕色，在低溫時形成無色之 $\text{N}_2\text{O}_4(g)$ 。將高溫之 $\text{NO}_2(g)$ 冷卻到中溫時，紅棕色逐漸減退，溫度一定時顏色保持不變，即已知達平衡。



- ③ 熱量之變化：一反應系之能量伴隨着反應之進行而變化，當平衡達成時反應系（絕熱）之熱量是不再有所變化。

二、平衡狀況

在一定溫度下，相同之反應物系，不論自何端成達到平衡，其結果為相同。

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

在 0°C 時絕大部分為 N_2O_4 ，呈無色，在 100°C 時絕大部分為 NO_2 ，呈紅棕色。若把 0°C 之 N_2O_4 與 100°C 之 NO_2 同置於 25°C 時之狀況，則 N_2O_4 分解成 NO_2 而達平衡與 NO_2 結合為 N_2O_4 而達平衡之狀況相同，即此時 $[\text{N}_2\text{O}_4]$ 對 $[\text{NO}_2]$ 之比值一定。

又如： $2\text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) \text{ (2273}^\circ\text{K)}$

開始時	1.000 莫耳	0.000 莫耳	0.000 莫耳
平衡時	0.994 莫耳	0.006 莫耳	0.003 莫耳

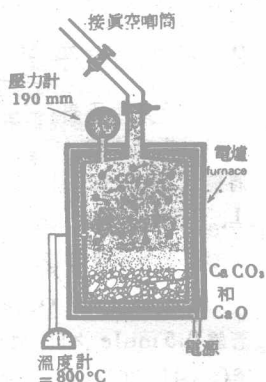


圖 10-3 $\text{CaCO}_3(s)$ 分解達平衡



開始時： 1.000 莫耳 0.500 莫耳 0.000 莫耳

平衡時： 0.006 莫耳 0.003 莫耳 0.994 莫耳

由此數據知：由 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 分解成 $\text{H}_2(\text{g})$ 與 $\text{O}_2(\text{g})$ 或由 $\text{H}_2(\text{g})$ 與 $\text{O}_2(\text{g})$ 合成 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 達成平衡時各成分之莫耳數比均保持一定（相同）。

10-3 平衡狀態之改變

一、改變平衡狀態之因素

一平衡系，若不受干擾，不會自動地改變其狀態，若欲改變平衡系（即欲改變平衡狀況下的各成分濃度），則須改變溫度、濃度、壓力等條件使可、逆任一方速率有了不同才可奏效。平衡改變後，又可達成新的平衡，惟系中各成分濃度與原來者不相同。

1. 濃度之影響

在 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$ 之平衡系中，若由外界加入 H_2 或 Cl_2 ，而使 H_2 或 Cl_2 濃度（或分壓）增加時，正反應速率比逆反應速率大，結果平衡向右方移動。此後一段時間內 HCl 濃度增大 HCl 分解之逆反應也漸漸加速，直至與生成 HCl 之正反應速率相等時又成立了新平衡，在此新平衡系中 $[\text{HCl}]$ ， $[\text{H}_2]$ 及 $[\text{Cl}_2]$ 都增大。

2. 溫度之影響

隨溫度增高，任何反應之反應速率都增大。雖然如此，然在一平衡系，系之溫度增高時，常發現對吸熱反應速率之效應較大於對放熱反應速率之效應。例如在下面平衡系



溫度增高時， HCl 之分解速率比 HCl 之合成速率為大，於是平衡破壞而向正反應進行，結果其淨效應顯示在新平衡下 HCl 濃度有所減少，而 H_2 與 Cl_2 之濃度增加。所以使一平衡系之溫度增高時，平衡向吸熱反應之一方進行。反之降低溫度時平衡向放熱反應之一方進行。

3. 壓力（即容器體積改變）之影響

在 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$ 之平衡系中，若容器體積縮小而使氣體壓力增大時，分子間之碰撞次數增加，因此 HCl 的形成速率加快，而 HCl 的分解速率也同樣加快。正、逆兩方之效應相同，故左右氣體之係數和相同時之平衡系不受壓力變化之影響。但在 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 之平衡系

中，若使容器體積縮小（即氣體壓力變大）時，反應物碰撞次數增加之比例較大， NH_3 之生成速率必大於 NH_3 之分解速率，所以平衡改變而向正反應方向移動。所以其效應顯示在新平衡成立時， NH_3 之濃度有增多，由此可知，氣體壓力增加時，平衡由分子數較多之一邊向分子數較少之一方移動。反之，使容器體積變大時（即氣體壓力減少），反應物減少碰撞次數之比例較大，故逆向反應速率大於正向反應速率而使平衡向氣體分子數較多之一方（ $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ ）移動。

二、勒沙特列原理與新平衡之定性預測

1. 勒沙特列原理：加一影響平衡之因子（如濃度、壓力、溫度等）於一平衡系中，則平衡向可以減少此因子之一方移動。

2. 新平衡之預測（利用勒沙特列原理）

(1) 濃度： 例： $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$

增加反應物濃度則 $\rightarrow$ ，增加生成物濃度則 $\leftarrow$

減少反應物濃度則 $\leftarrow$ ，減少生成物濃度則 $\rightarrow$

(2) 壓力：在氣相之平衡物系中，若左右兩端氣體之係數和不相等，加壓致使體積縮小時，平衡向氣體係數和較少之一方移動；若減壓致使體積變大時，平衡向氣體係數和較多一方移動。若左右兩邊之氣體係數和相同時加壓或減壓不能改變平衡狀況。又壓力不改變液相、固相系統之平衡狀況。

例： $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ （加壓時 $\rightarrow$ ，減壓時 $\leftarrow$ ）

$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}(\text{aq})$ （加壓或減壓平衡不變）

$2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ （加壓時平衡不移動）

(3) 溫度：

① 若為放熱反應：

例： $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + 10 \text{ kcal}$

加熱時 $\leftarrow$ ，減低溫度時 $\rightarrow$

② 若為吸熱反應：

如： $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 14.1 \text{ kcal} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$

溫度增高時 $\rightarrow$ ，溫度降低時 $\leftarrow$

〔註〕催化劑與平衡狀況

因催化劑對正逆二反應速率有同樣加速效應，而無法改變平衡下使一方之速率較快，故催化劑不能影響平衡狀況，而僅可用於縮短反應達至平衡所需之時間而已。

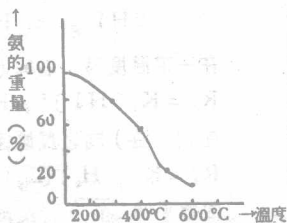
〔例題 10-2〕在 $\text{Fe}^{++}(\text{aq}) + \text{SCN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{++}(\text{aq})$ 之平衡系中 FeSCN^{++} 為紅色，下列各種條件變化對平衡有何影響？溶液之顏色有何變化？

- ① 加入水使溶液之體積增大 ② 加壓 ③ 加入 NaSCN

〈解〉 ① 平衡向左移動，紅色減褪。
 ② 不改變平衡狀況，溶液顏色不變。
 ③ 平衡向右方移動， $[\text{FeSCN}^{++}]$ 增加， $[\text{SCN}^{-}]$ 增加， $[\text{Fe}^{++}]$ 減少，溶液之顏色加深。

〔例題 10-3〕氫和氮反應成氨，在不同溫度時，生成的氨的重量百分率如下圖所示：

- 增加壓力時氨的生成量 ① 增加 ② 減少 ③ 不變 ④ 無法判定
- 氫和氮生成氨為 ① 放熱 ② 吸熱 ③ 不放熱亦不吸熱 ④ 開始放熱而後吸熱的反應
- 取 2 莫耳氫和 1 莫耳氮氣放在密閉容器中的 0.45 莫耳的氫轉變成氨氣，此時容器中的壓力為原來的 ① 60% ② 70% ③ 80% ④ 90%



〈解〉 1. ① $\because \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 加壓向氣體分子較少之一方移動。
 2. ① $\because$ 溫度低 NH_3 產量的大，故為放熱反應（降低溫度時平衡向放熱一方移動）
 3. ④ $\because \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

最 初	1 莫耳	2 莫耳	
平衡時	0.85 莫耳	1.55 莫耳	0.30 莫耳

平衡時之莫耳數：最初之莫耳數 = $(0.85 + 1.55 + 0.30) : (1 + 2)$
 $= 0.9 : 1$
 $\therefore$ 容器中平衡時之壓力為最初之 90%

三、勒沙特列原理之應用～哈柏法製氨



8. 實用新化學

氮之生成爲放熱反應，依勒沙特列原理知高壓低溫下利於 NH_3 之生成在 200°C 及 1000 大氣壓下氮之產率近於 98% ，但反應通常在 500°C 及 350 大氣壓進行，此氮之產率僅爲 30% ，可是在高溫時生成氮之速率較快，壓力較低，是爲減少設備成本與增加安全，以適合工業生產之經濟原則。

10-4 平衡之定量討論

一、化學平衡定律 (law of Chemical equilibrium)

1. 平衡定律之意義：

在化學平衡時，生成物濃度乘積與反應物濃度乘積之間有一關係，此關係只在一定溫度下，可用常數表示，此稱爲化學平衡定律。

此一定律可自質量作用定律推演而得。

例如：碘化氫之分解反應爲：



在一定溫度時，右向（正）反應速率爲：

$$R_1 = K_1 [\text{HI}]^2, K_1 \text{ 爲正反應速率常數。}$$

在左（逆）向之反應速率爲：

$$R_2 = K_2 [\text{H}_2] [\text{I}_2], K_2 \text{ 爲逆反應速率常數。}$$

當達平時，正、逆反應速率相同，即：

$$R_1 = R_2, K_1 [\text{HI}]^2 = K_2 [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

上式爲平衡定律式，式中 K 稱爲平衡常數。

〔例題 10-4〕 $\text{H}_2(g) + \text{I}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HI}(g)$ 在 698.6°K 時各成分之平衡濃度爲：

實驗編號	$[\text{H}_2]$ (莫耳/升)	$[\text{I}_2]$ (莫耳/升)	$[\text{HI}]$ (莫耳/升)
1	1.8313×10^{-3}	3.1292×10^{-3}	17.671×10^{-3}
2	2.9070×10^{-3}	1.7069×10^{-3}	16.482×10^{-3}
3	4.5647×10^{-3}	0.7378×10^{-3}	13.544×10^{-3}
4	0.4789×10^{-3}	0.4789×10^{-3}	3.531×10^{-3}
5	1.1409×10^{-3}	1.1409×10^{-3}	8.410×10^{-3}

① 在 4、5 兩號實驗中爲何 $[\text{H}_2] = [\text{I}_2]$ ？

未形成 HI 以前， H_2 及 I_2 之初濃度爲若干？

② 證明 $[H_2][I_2]/[HI]^2$ 之值為一常數。

③ $[HI]^2/[H_2][I_2]$ 之值也為一常數嗎？

<解> ① 最初所用之 $[H_2]$ 與 $[I_2]$ 相同，依 $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$
 $[H_2]$ 與 $[I_2]$ 用去等量，達平衡時 $[H_2]$ 也等於 $[I_2]$ 。

4 號實驗，最初 $[H_2] = [I_2] = 0.4789 \times 10^{-3} + \frac{1}{2} \times 3.531 \times 10^{-3}$
 $= 2.2444 \times 10^{-3} \text{ mole/l} \dots\dots\dots$ 答

5 號實驗，最初之 $[H_2] = [I_2] = 1.1409 \times 10^{-3} + \frac{1}{2} \times 8.41 \times 10^{-3}$
 $= 5.3459 \times 10^{-3} \text{ mole/l} \dots\dots\dots$ 答

② 將平衡時之各成分濃度代入 $[H_2][I_2]/[HI]^2$ 得：

實驗編號	$[H_2][I_2]/[HI]^2$
1	1.8351×10^{-3}
2	1.8265×10^{-3}
3	1.8359×10^{-3}
4	1.8390×10^{-3}
5	1.8403×10^{-3}
	1.835×10^{-3}

③ $[HI]^2/[H_2][I_2]$ 為 $[H_2][I_2]/[HI]^2$ 之倒數，故應為一常數（ $\because$ 常數之倒數也是一常數）

2 化學平衡定律式

對一般反應式： $aA + bB \rightleftharpoons cE + fF + \dots\dots\dots$

在平衡時的生成物各項濃度 $[E]$ 及 $[F]$ $\dots\dots\dots$

反應物各項濃度 $[A]$ 及 $[B]$ $\dots\dots$ 間之關係式為：

$$\frac{[E]^c [F]^f \dots\dots}{[A]^a [B]^b \dots\dots} = K \quad (\text{常數、溫度一定時 } K \text{ 值一定})$$

二 平衡常數

(1) 平衡常數之意義：

如上列所述溫度一定時，一反應系達平衡時，生成物濃度乘積與反應物濃度乘積之比值為一常數，稱為平衡常數。

2 平衡常數之討論：

① 同一反應方程式中，正反應平衡常數 $K_{(正)}$ 與逆反應之平衡常數 $K_{(逆)}$ 互為倒數，即 $K_{(正)} \times K_{(逆)} = 1$

② 原方程式左右同乘 n 倍時，所成之平衡常數為原常數之 n 次方倍。

〔說明〕

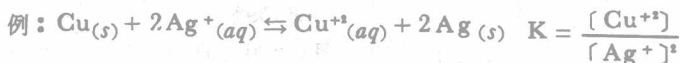


$$K = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

若將①式左右各乘以 n 倍時

$$K_n = \frac{[E]^n [F]^n \cdots}{[A]^n [B]^n \cdots} = \left\{ \frac{[E][F] \cdots}{[A][B] \cdots} \right\}^n = K^n$$

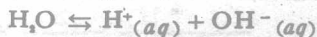
- ③ 同一反應之平衡常數與反應系之壓力或反應物質之濃度無關，由反應時之溫度決定。
- ④ 同一溫度下平衡常數之值隨反應物系之性質而定，不同之反應物系有不同之平衡常數。
- ⑤ 在非均勻系中純固體之濃度不變，可合併入平衡常數中，



- ⑥ 溶液中有水參與反應變化時： $[\text{H}_2\text{O}]$ 視為不變，可合併於平衡常數中。

$$\text{例：純水 } [\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000\text{g/l}}{18\text{g/mole}} = 55.5 \text{ mole/l}$$

$\therefore$ 水解離為 H^+ 與 OH^- 之量甚為微小，故 $[\text{H}_2\text{O}]$ 視為不變。

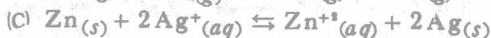


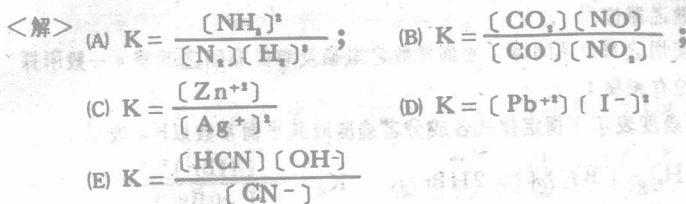
$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad K[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (\text{視為常數})$$

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

- ⑦ 平衡常數隨溫度而定。吸熱反應中，增溫時平衡向產物一方移動，平衡常數變大；減溫時，向反應物一方移動平衡常數變小。同理放熱反應時，增溫平衡常數變小，降溫時平衡常數變大。

〔例題 10-5〕 試寫出下述各反應平衡定律關係式：

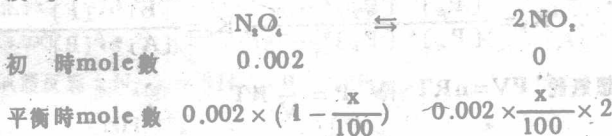




[例題 10-6] N_2O_4 能解離為 NO_2 ，而兩者間可成立下面化學平衡
 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 在 65°C 及 750mm-Hg 下，取純 N_2O_4 0.184g
 放直後成立平衡時，其體積成為 90cc ，求在此狀態下最初 N_2O_4 之幾%
 解離為 NO_2 ？

<解> N_2O_4 之 mole 數 = $\frac{0.184\text{g}}{92.0\text{g/mole}} = 0.002\text{ mole}$

設 N_2O_4 $x\%$ 解離



$\therefore$ 平衡下總 mole 數 = $0.002 (1 + \frac{x}{100})\text{ mole}$

由 $PV = nRT$

$$\frac{750}{760} \times \frac{90}{1000} = 0.002 (1 + \frac{x}{100}) \times 0.082 \times (273 + 65)$$

$\therefore x = 60\% \dots\dots\dots$ 答

[例題 10-7] 在某溫度時平衡物系 $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(g)$ 之 $K = 20$ 。
 今在 5 升之真空容器內盛入 4 mole CO 6 mole O_2 及 8 mole CO_2 時
 之反應方向如何？

<解> $\frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 [\text{O}_2]} = \frac{(8/5)^2}{(4/5)^2 (6/5)} = 3.3 < K$

欲使其比值等於 K ，務必增加分子之值，同時減小分母之值，即此反應方向必正反應進行。