

依據最新課程標準編輯

高中化學原理

(含實驗指導)

第二冊

賴文雄 黃明隆
編 著



東華書局印行



版權所有·翻印必究

中華民國七十五年一月初版

高中化學原理(二) (全四冊)

第二冊 定價新臺幣壹佰壹拾元整

著者 賴文雄 黃明隆

發行人 卓 鑫 森

出版者 臺灣東華書局股份有限公司
臺北市博愛路一〇五號
郵撥：00064813

印刷者 合 興 印 刷 廠

行政院新聞局登記證 局版臺業字第〇七二五號
(75015)

G633.8
884
2

S 017390

編輯大意

1. 本書係遵照民國七十二年七月教育部公佈之高級中學化學課程標準編輯。
2. 本書將內容以“分點敘述”之方式加以詳盡簡明的整理，並於每一單元之後列舉各類型範例，以供讀者在參酌應用時，可得一系統之概念。
3. 本書之綜合問題取材審慎，難易適中，計分 I、單一選擇（又分 A．基本題，B．思考題，C．應用題）。II、多重選擇，III、填充及 IV、問答與計算，並附有詳解，使讀者瞭解本文重點之所在。
4. 本書內容參考下列書籍：
 - (1) CHEM Study : Chemistry — An Experimental Science
 - (2) Bruce H. Mahan : University Chemistry
 - (3) Richard E. Dickerson : Chemical Principles
 - (4) Charles E. Mortimer : Chemistry — A Conceptual Approach
 - (5) Theodore L. Brown : Chemistry — the central science
 - (6) Linus Pauling : Chemistry
 - (7) Morrison and Boyd : Organic Chemistry
5. 本書編校雖力求完善，漏誤仍恐難免，切望先進時賢及讀者惠予批評指正。

羧基反應

票



S9000174

目 錄

第六章 化學平衡	1
6-0 學習目標.....	1
6-1 化學動力學.....	1
6-2 影響反應速率的因素.....	6
6-3 可逆反應與化學平衡.....	49
6-4 平衡狀態之認識.....	50
6-5 平衡之動力性.....	51
6-6 影響化學平衡狀態的因素.....	57
6-7 平衡移動方向之判斷⇒勒沙特列原理.....	58
6-8 平衡之定量討論⇒平衡常數.....	77
6-9 決定平衡之因素——能量與亂度.....	107
6-10 溶解度平衡.....	111
6-11 溶度積常數.....	126
綜合問題（附詳解）.....	151
第七章 酸、鹼、鹽	249
7-0 學習目標.....	249
7-1 水溶液的酸鹼性.....	249
7-2 酸鹼的學說.....	261
7-3 酸與鹼之定性討論.....	269
7-4 酸鹼強度⇒定性討論.....	276
7-5 酸鹼強度⇒定量討論 K_A 及 K_B	284
7-6 酸與鹼之反應.....	298
7-7 鹽類——酸與鹼作用之另一產物.....	317
7-8 緩衝液.....	327
綜合問題（附詳解）.....	335
第八章 氧化還原反應	387
8-0 學習目標.....	387
8-1 氧化數.....	387

8-2	氧化還原之意義	401
8-3	氧化還原方程式平衡法	411
8-4	氧化還原滴定	422
8-5	電化電池	432
8-6	半電池之電勢：氧化半電位與還原半電位	436
8-7	半電池電位表（還原電位或氧化電位）之功用	440
8-8	雙電池	456
8-9	常用的電化電池	460
8-10	電解與電鍍	463
	綜合問題（附詳解）	479
	實驗指導	514

第 6 章

化學平衡

§ 6-0 學習目標

1. 明瞭化學動力學是研究反應速率，反應機構以及與反應速率有關之各項影響因子。
2. 認識活化能與催化劑對反應速率的影響。
3. 認識化學平衡是一種動態平衡，即正反應和逆反應的速率相等，巨視不變，微視變化仍在進行時即為動態平衡。
4. 認識平衡常數的意義和影響化學平衡的因素，由勒沙特列原理預測平衡狀態的改變。
5. 熟練平衡常數之運算。
6. 瞭解微溶性鹽在水中的溶解情形，及飽和溶液中溶解度平衡。
7. 熟練溶度積的計算。
8. 明瞭溶度積和離子間關係，及共同離子效應。

§ 6-1 化學動力學

1. 化學動力學 \leftrightarrow 反應速率

化學上研究反應速率、反應機構、以及與反應速率有關之科學，皆稱為化學動力學。

2. 反應速率 (Reaction rate)

2 高中化學原理(二)

(1) 定義：在反應系統中某反應物濃度（或某生成物的濃度）在單位時間內之變化量。即發生變化的量除以時間間隔的商，稱為反應速率（以 r 表示）。

(2) 表示法：

(a) 單位時間內反應物濃度的減少量即

$$r = \frac{\text{反應物消耗量}}{\text{時間間隔}}$$

(b) 單位時間內產物濃度的增加量即

$$r = \frac{\text{產物生成量}}{\text{時間間隔}}$$

如在 $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$ 之反應中，加熱到 200°C 便會看到紅棕色 NO_2 慢慢消失，而其反應速率以 r 表之如下。

$$r = -\frac{\Delta[\text{CO}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}$$

或
$$r = \frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t}$$

反應速率式中，負號表示反應物是隨時間而消耗的，正號表示生成物是隨時間而增加。

(3) 關係式：若化學反應式為



則反應物消失速率和生成物增加速率之關係式為：

$$-\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = +\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t}$$

如 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ 之速率關係是

$$\frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = -2 \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = -2 \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}$$

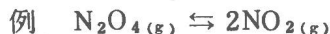
即 $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$

$$-\frac{1}{a} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t}$$

(4) 單位：濃度 / 時間 = $\text{M}/\text{sec} = \text{mol}/\text{l}\cdot\text{sec}$

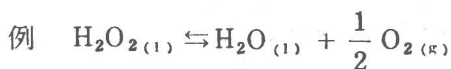
(5) 測定法：

(a) 顏色：若反應物或生成物有顏色，可以顏色之變化判定反應速率。

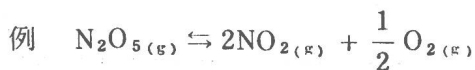


無 紅棕色

(b) 壓力：若有氣體生成或消耗，壓力亦會改變，故可用以判定反應速率。（在定容下）



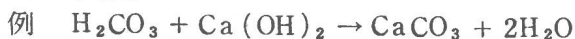
(c) 體積：若反應物或生成物有氣體，則可以體積變化判定反應速率。
(在定壓下)



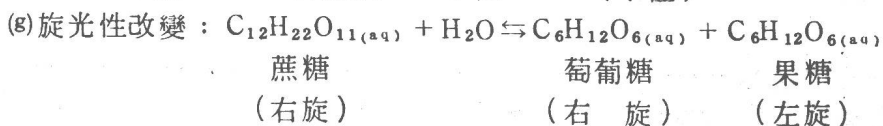
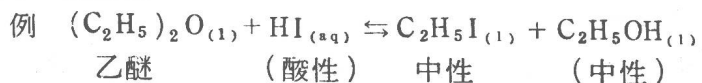
(d) 沈澱生成量或固體消耗量。



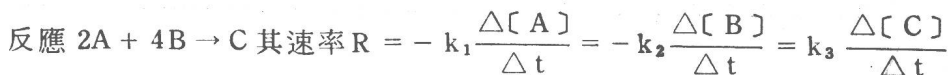
(e) 導電度變化：



(f) pH 值變化：



範例 1



則 $k_1 : k_2 : k_3 = ?$

解： $k_1 : k_2 : k_3 = \frac{1}{2} : \frac{1}{4} : 1 = 2 : 1 : 4$

範例 2

五氧化二氮的分解反應： $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ 為 1 次反應，反應速率與 N_2O_5 的初濃度成比例，其反應速率可表為下列各種形式：

① $(-\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t}) = k_1 [\text{N}_2\text{O}_5]$ ② $(\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}) = k_2 [\text{N}_2\text{O}_5]$

③ $(\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}) = k_3 [\text{N}_2\text{O}_5]$ ，則：

(A) $2k_1 = 4k_2 = k_3$ (B) $2k_1 = k_2 = 4k_3$ (C) $k_1 = 2k_2 = 4k_3$

(D) $-\frac{1}{2} (-\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t}) = \frac{1}{4} (\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}) = (\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t})$

4 高中化學原理(二)

$$(E) 2 \left(-\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} \right) = \left(\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} \right) = 4 \left(\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} \right)$$

解：(B)(D)(E)

範例 3

27°C 時， N_2O_5 分解的第一級速率常數為 $4.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ，則當 N_2O_5 濃度為 $1.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 時，其分解速率若干？

- (A) $3.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L-s}$ (B) $7.2 \times 10^{-7} \text{ mol/L-s}$
 (C) $1.6 \times 10^{-7} \text{ mol/L-s}$ (D) $5.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L-s}$

解：(B)

$$\text{由 } r = k [\text{N}_2\text{O}_5] = 4.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} (1.8 \times 10^{-3} \text{ M}) = 7.2 \times 10^{-7} \text{ M/s}$$

範例 4

化學動力學 (chemical kinetics) 主要研究：

- (A) 反應速率 (B) 亂度因素 (C) 動能及動量 (D) 反應機構 (E) 化學上之力學觀念。
 (64 年專聯)

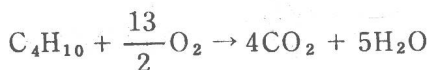
解：(A)(D)

範例 5

C_4H_{10} 與氧反應生成 CO_2 與 H_2O ，在 1 atm 25°C， C_4H_{10} 以每分鐘 2.45 升之速率消耗，則生成 CO_2 之速率為：(同狀況下)

- (A) 0.1 莫耳/分 (B) 2.45 升/分 (C) 0.4 升/分 (D) 0.4 莫耳/分
 (E) 9.8 升/分。

解：(D)(E)



C_4H_{10} 之消耗速率 2.45 升/分，則 CO_2 之生成速率為 4×2.45 升/分，即 9.8 升/分。

範例 6

從下列各種情況，瞭解反應速率之快慢，何者之敘述是正確的？

- (A) $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightarrow 2\text{NO}_2(g)$ 可利用顏色的變化，瞭解反應速率的快慢。

- (B) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2\text{HI}(\text{g})$ 可利用氣體壓力的變化瞭解反應速率之快慢。
- (C) $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 可利用導電度的變化瞭解反應速率之快慢。
- (D) $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ 可利用氣體壓力的變化瞭解反應速率的快慢。
- (E) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (蔗糖) + $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{水解}} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 可利用旋光度的變化瞭解反應速率之快慢。

解：(A)(C)(E)

範例 7

在 $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ 之反應中已知 NH_3 之分解速率為 0.160 mol/l-sec ，則：

- (A) $-\frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = 0.160 \text{ mol/l-sec}$ (B) $\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = 0.240 \text{ mol/l-sec}$
- (C) $\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = 0.080 \text{ mol/l-sec}$ (D) $\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t}$
- (E) $-\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$

解：(A)(B)(C)(E)

範例 8

設 N_2O_5 之分解反應為 $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ ，已知反應開始後 200 秒， $[\text{N}_2\text{O}_5] = 0.222\text{M}$ ，又知反應開始後 400 秒， $[\text{N}_2\text{O}_5] =$

0.196M ，試求 r (反應速率) 以 $-\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t}$ 表示之大小？

- (A) $2.6 \times 10^{-4} \text{ M秒}^{-1}$ (B) $3.5 \times 10^{-2} \text{ M秒}^{-1}$ (C) $1.3 \times 10^{-4} \text{ M秒}^{-1}$
- (D) $2.8 \times 10^{-2} \text{ M秒}^{-1}$

解：(C)

$$\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = \frac{(0.196 - 0.222) \text{ M}}{200 \text{ sec}} \quad \therefore r = 1.3 \times 10^{-4} \text{ M/sec}$$

範例 9

已知反應 $\text{CO}_{(g)} + \text{NO}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{NO}_{(g)}$ ，其 $[\text{CO}_2]$ 與時間關係如下：
 (400°C 原始濃度 $\text{CO} = \text{NO}_2 = 0.10 \text{ mol/L}$)

CO ₂ 濃度	0.100	0.067	0.050	0.040	0.033
時間 (秒)	0	10	20	30	40

試求在前 10 秒期間平均速率若干？($r = -\frac{\Delta[\text{CO}]}{\Delta t}$)

- (A) 0.0033 M 秒⁻¹ (B) 0.033 M 秒⁻¹ (C) 0.0066 M 秒⁻¹
 (D) 0.066 M 秒⁻¹

解：(A)

$$\text{由 } r = -\frac{\Delta[\text{CO}]}{\Delta t} = \frac{(0.067 - 0.100)}{10} = 3.3 \times 10^{-3} \text{ M/sec}$$

§ 6-2 影響反應速率的因素

※一般而言反應速率之快慢可由下列各因素探討

- (1) 反應本性活潑者，反應速率快。
- (2) 反應物濃度高者，反應速率快。
- (3) 反應時溫度高者，反應速率快。
- (4) 活化能低者，反應速率快。
- (5) 加入適當催化劑者，反應速率快。

1. 反應物本性與反應速率

(1) 通則：

- (a) 在室溫下，不涉及化學鍵的破壞及形成之反應，其反應速率較快。
- (b) 在室溫下，涉及化學鍵的重組的反應，通常進行得比較慢。
- (c) 離子間之反應較分子間快。
- (d) 有機反應物反應速率常較慢。
- (e) 在週期表中活潑元素反應速率較快，若反應物鍵能較弱者，反應速率較快。

(2) 常見事例：

(a) 室溫下反應極快者：



- ② $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (瞬間)
- ③ $\text{Ce}_{(\text{aq})}^{4+} + \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} \rightarrow \text{Ce}_{(\text{aq})}^{3+} + \text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ (瞬間)
- ④ $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^- \rightarrow \text{AgCl}_{(\text{s})}$ (數秒)
- ⑤ $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- ⑥ $3\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Fe}^{3+} + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
- ⑦ $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- ⑧ $\text{HCl}_{(\text{g})} + \text{NH}_3_{(\text{g})} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{s})}$

(b) 室溫下反應緩和：

- ① $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$
- ② $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 10\text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$
- ③ $\text{C}_6\text{H}_{10} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2$
- ④ $\text{P}_4 + 5\text{O}_2 \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10(\text{s})}$ (黃磷自然)

(c) 室溫下反應極慢者：

- ① $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- ② $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
- ③ $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
- ④ $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

範例 1

25°C 時，下列各組二者反應速率之比較，甲大於乙的是（設甲、乙之濃度相同）

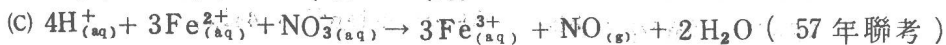
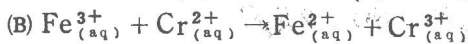
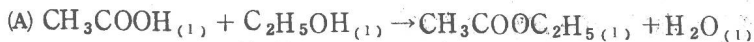
甲	乙
(A) $\text{HCl}_{(\text{g})} + \text{NH}_3_{(\text{g})} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{s})}$	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$
(B) $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Br}_{2(\text{cc14})} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Br}_{2(\text{cc14})} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$
(C) $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{NaOH}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{l})} + \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{l})} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_3_{(\text{l})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
(D) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{Na} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONa} + \frac{1}{2}\text{H}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{Na} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CONa} + \frac{1}{2}\text{H}_2$
(E) $5\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{MnO}_4^{-}(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 5\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} + \text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$5\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{MnO}_4^{-}(\text{aq}) + 16\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 10\text{CO}_2_{(\text{g})} + 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$

解：(A)(C)(D)(E)

$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ 為加成反應，破壞 >C=C< 雙鍵中較弱的 π 鍵，故比取代反應破壞 C-H 鍵較易。

範例 2

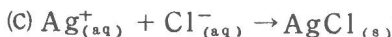
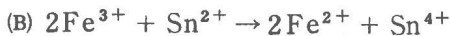
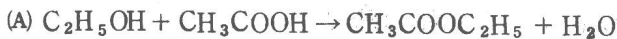
有關下列三反應標出其反應速率的快慢。



解：(A)最慢 (B)最快 (C)快。

範例 3

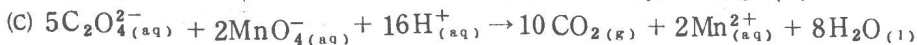
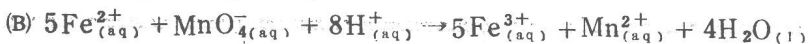
在室溫下，下列四種反應何者進行得最快？



解：(D)

範例 4

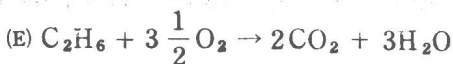
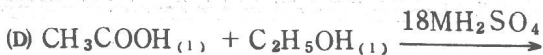
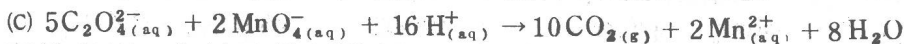
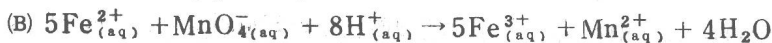
下列四種化學反應，在室溫何者最慢？



解：(D)

範例 5

下列反應在常溫時各反應速率由大而小順序如何？



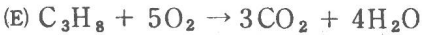
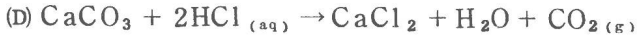
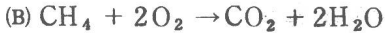
解：A > B > C > D > E

A、B、C 為離子間反應依其破壞化學鍵多少決定為 A > B > C

D、E 為分子間反應且 E 破壞化學鍵多故 D > E。

範例 6

下列反應於室溫下，何者最快？

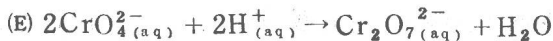
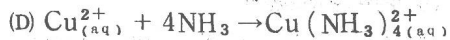
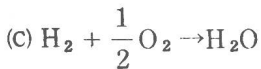
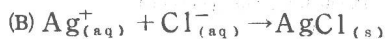


解：(D)

因(D)式可視為 $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^{+} \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$ 故最快

範例 7

室溫時下列何項反應之進行速率可能極緩慢

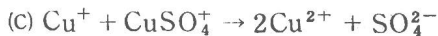


解：(C)

$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 在室溫反應極緩慢。

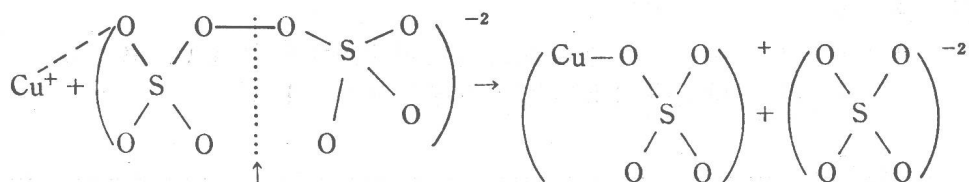
範例 8

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 與 I^{-} 之反應機構如次，註明何者最快，何者為催化劑？



解：(B)最快，(A)與(C)均慢。 Cu^{2+} 為催化劑

說明： $\text{Cu}^{+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_4^{2-}$ 此反應乍視之下，似乎必須經過很複雜的化學鍵破壞與重建，事實上，此反應僅須破壞一個化學鍵，造成一新鍵，如下所示：



化學鍵由此斷裂

又根據電學：異性電荷相吸，同性電荷相斥之原理， Cu^+ 陽離子與 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 陰離子因相吸，故易碰撞，故反應甚速。

又為何 $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Cu}^+ + \text{I}_2$ 反應亦不快呢？此反應實又分下列數步驟進行：

(1) $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- \xrightarrow{\text{快}} \text{CuI}^+$ 反應快，因二離子相吸易碰撞。

(2) $\text{CuI}^+ + \text{I}^- \xrightarrow{\text{快}} \text{Cu} + \text{I}_2$ 反應快，理由同上。

(3) $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Cu}^+$ 此反應較不易發生，故反應較慢。

以上解答，與 58 年大專聯考標準解答不符，因有人懷疑，故於 59 年春，美國 CHEM 之原著者蒞臨師大舉辦之中等學校化學科教師研討會中時，提出討論。

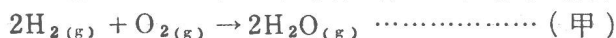
2. 濃度與反應速率

(1) 碰撞學說 (collision theory)

(a) 化學反應之發生，必須參與反應粒子的接觸與碰撞，這是碰撞學說的基礎，碰撞學說指出反應速率 (r) 和每秒鐘反應粒子碰撞次數成正比。即

$$r \propto \frac{\text{碰撞次數}}{\text{秒}}$$

(b) 若反應僅和每秒鐘碰撞次數有關，則無法解釋下列二個反應：



因甲反應中 H_2 與 O_2 分子碰撞頻率大於乙反應中的 NO 與 O_2 分子的碰撞頻率，但乙反應速率確實比甲快得多。

(c) 事實上碰撞各粒子若欲發生反應，必須有足夠的能量，即超越其低限能，才能形成活化錯合物，而大部分的碰撞沒有達到形成活化錯合物的活化能，是無效碰撞，而乙反應有較低的活化能有較大的有效碰撞。

(d) 碰撞各粒子必須有足夠的能量與適當的位向 (orientation) 才能發生反應。

(e)但若其他條件相同，濃度愈大，碰撞頻率愈大，反應速率愈快。

(2)改變濃度的方法：

(a)均勻系（僅含一相之反應物系）。

①溶液：加入更多反應物，濃縮減少溶劑。

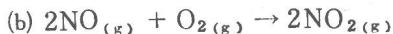
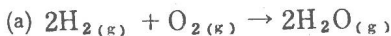
②氣體：加入更多反應氣體，壓縮體積增加氣體濃度。

(b)非均勻系：（含二相或二相以上之反應物系）

增加各相的濃度，增加各相之接觸面積，把固體塊狀物變成細粒或粉末可增加接觸面積。

範例 1

下列(a)與(b)兩反應的敘述何項敘述是正確？



(A) H_2 分子較輕運動速率較快，與氧碰撞頻率大，故(a)反應較(b)反應為快。

(B)由碰撞學說知(a)反應碰撞頻率較(b)反應大，故(a)反應較快。

(C)(b)反應有較低的活化能較高的有效碰撞反應速率較快。

(D)(a)與(b)兩反應的碰撞頻率相同，故反應速率相同。

(E)化學反應之發生除碰撞頻率外，足夠的能量與位向的適當更加重要。

解：(C)(E)

範例 2

設 $\text{Zn}(\text{s})$ 與 $\text{HCl}(\text{aq})$ 反應時，反應速率與 $\text{Zn}(\text{s})$ 之表面積成正比，今將正立方體之鋅塊分割成邊長為原來之 $\frac{1}{4}$ 小立方塊，則反應速率增大為原來的若干倍？

解：表面積比為 $(1 \times 1 \times 6) : (\frac{1}{4} \times \frac{1}{4} \times 6 \times 4^3) = 1 : 4$

故 4 倍。

範例 3

將定量之食鹽溶於水中，下列那一種操作可增加其溶解速率，但不影響溶解度？

- (A)增高溫度 (B)先將食鹽研磨成細粉 (C)選取大顆粒食鹽以增加溶解面
(D)加大液面壓力 (E)不斷攪拌。 (66年三專)

