

高中化學演習

師大附中

胡希真 編著

第 四 冊

化學平衡、溶解度、酸與鹼

東華書局印行



版權所有・翻印必究

中華民國七十一年五月初版

高中化學演習（全六冊）

第四冊 拾元整

定價 ~~新臺幣伍拾元整~~

（外埠酌加運費滙費）

著者	胡希真
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 電話：3819470 郵撥：6481
印刷者	合興印刷廠

行政院新聞局登記證 局版臺業字第零柒貳伍號
(71024)

本冊前言

本冊（第四冊）內容包括：化學平衡、溶解度平衡和酸與鹼之水溶液三部分。現行高中課本（東華版）將之合併為一章，但在CHEM Study課本“化學——實驗科學”中仍分為三章；在其他的化學用書，如普通化學、大學化學、分析化學等書中，多分為兩章。試分析近十年來我國大學聯考化學試題，其中有關本章教材內容者竟在百分之廿一以上，可見本章課程在現代化學研究中所佔份量之重，希望同學們能給予深切之認識與重視。

化學平衡的原理及其應用，包括範圍甚廣，諸如：解離與沉澱現象，酸與鹼之反應，氧化還原過程上的應用及金屬錯離子的形成；其他種種研究亦常常涉及化學平衡這個題目。因此，同學們如能學好化學平衡原理，化學程度自然提高。

為要補充說明書裏的許多要點，本章編列例題較別章為多，並將十年來大學聯考化學試題選為例題。章尾的練習問題：【A】～【G】屬於化學平衡部分，【H】～【L】屬於溶解度平衡部分，【M】～【S】屬於酸與鹼之水溶液部分。練習問題均附有答案及提示或詳解。最後，附有實驗原理與問題，可供學生書寫實驗報告參考之用。

本書作者學識淺陋，謬誤疏忽在所難免，尚希專家學者，不吝指正。

胡 希 真

中華民國 71 年 4 月

於師大附中

第十章 化學反應之平衡

“所謂平衡乃一種狀態，意為一物系之性質由實驗測定，雖經一無限長時間，亦無法察出有何變化。唯並非謂個別質點亦不再變化。”

路易士及藍道 (G.N. Lewis and M. Randell, 1923)

10-1 可逆反應與化學平衡

於多數化學反應中，有時反應物起作用變為生成物後，其生成物復互相作用而變回原物系，此種反應稱為可逆反應 (reversible reaction)。幾乎所有的化學反應均屬可逆，唯其逆反應速率有小至可忽略的程度者，則可視為變化完全之單向反應。

在可逆反應中，正反應之速率與逆反應之速率相等時，反應則不向任何一方移動，此種事實上正逆反應仍繼續在進行，而表面上似已停止進行之狀態，稱為化學平衡 (chemical equilibrium)。例如將 $\text{CO}_{(g)}$ 與 $\text{NO}_{2(g)}$ 相混，反應開始產生 $\text{NO}_{(g)}$ 及 $\text{CO}_{2(g)}$ ；我們可直接觀察 $\text{NO}_{2(g)}$ 之紅棕色變化， $\text{NO}_{2(g)}$ 開始消耗時，顏色漸淡，歷一段時間後顏色保持不變，此時可稱該物系達到平衡狀態 (state of equilibrium)。其反應如下：



上面方程式用一對方向相反的箭頭表示這是一個可逆的反應，就是說， $\text{CO}_{2(g)}$ 也可與 $\text{NO}_{(g)}$ 作用而產生 $\text{CO}_{(g)}$ 與 $\text{NO}_{2(g)}$ 。當正逆反應進行的速率相等時，則達成平衡狀態。

10-2 平衡的性質

雖然，一物系達平衡時，在其性質上不再有何變化，但不變性並非平衡條件的唯一要求。試以實驗室的煤氣燈火焰為例：火焰有一十

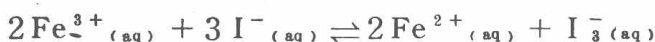
分確定的結構，其內焰被一明亮區域所包圍，該區域外觀不顯變化；在焰中其特定點測其溫度爲一常數，在另一特定點測其溫度亦爲一常數，但此二常數可能不同；測量氣流速率，知在單位時間內流向火焰之氣體流動量亦一定；可是煤氣燈火焰燃燒現象却非平衡，因有一種化學變化在進行中；煤氣中之烷類及空氣中之氧，繼續供應給火焰，而二氧化碳及水不斷的發生。

若此，一物系時時有物質進出者，稱爲開放系 (open system)。同時，此系之溫度並不均勻。我們稱此物系達到穩定狀態 (steady state)，此詞表示物系之某些性質不變，但不成平衡。有些開放系，其溫度是均勻的，例如開口的燒杯中正在沸騰的水；但因是開放系，沸騰的水漸漸減少；似這種狀態亦稱爲穩定狀態而不是平衡。平衡僅於密閉系 (closed system) 中存在，整個物系中物質的含量及其組成一定，同時全部物質的溫度相同，又沒有眼視變化發生。

平衡狀態有下列四項特性：

1. 平衡狀態是動力的

當一物系達成平衡時，正、逆二反應並不停止；而是二反應都繼續進行，只是兩邊的速率相等；也就是說，該物系是在一種動的平衡狀態而非靜止狀態。通常，任一化學平衡的動力性是可以證明的；以 Fe^{3+} 與 I^- 反應爲例：



假設我們預先知道相當於平衡狀態的一組 Fe^{3+} 、 I^- 、 Fe^{2+} 和 I_3^- 的濃度，並假設把這四物種的溶液相混合時，立即達到平衡。爲了證明其平衡的動力性，配製這種平衡混合液，可用放射性的碘離子溶液和非放射性的三碘離子，實驗結果我們將發現放射性碘是不規則的分配在三碘離子與碘離子之間；這事實說明了在整個實驗中，一直保持化學平衡狀態的物系，其正、逆反應仍繼續進行，但各離子的濃度維持不變，可見正、逆二反應是以相等的速率進行。相反的，如果化學平衡是一種靜止狀態，則所有的放射性碘應都在原來所加入的碘離子中。這種動力現象同樣的亦發生在相的平衡中。

2. 物系自發地趨向於平衡狀態

將一液體置於一密閉真空容器中，該液體自發地立即開始蒸發；因蒸發液面表面積一定，故在定溫下，其蒸發速率始終不變。最初凝結速率則為零，即無蒸氣分子存在。在定溫下，液體以固定的蒸發速率繼續蒸發，在氣相中分子數漸增，蒸氣壓隨之增大，則凝結速率開始增快，即氣相中碰撞的分子數及進入液體表面的分子數增多。凝結速率漸增，終必達到與蒸發速率相等的程度，此時蒸氣壓維持不變，亦即兩相間達到平衡狀態。這種現象是自發性的。

一平衡物系僅能被若干外來的因素所影響而破壞其平衡；但令其自行安置，此被擾亂的物系，可“自發的”又回復另一平衡狀態。例如在一具有可動活塞的密閉唧筒中液體蒸氣物系達平衡；若將活塞上移使唧筒的體積增加一小量，並保持此物系的溫度恒定，則該物系的原平衡狀態立即被破壞，蒸氣壓降低；由於體積的增大，每單位體積內所含蒸氣分子減少，故每單位時間內與液體表面碰撞之蒸氣分子數亦減少，凝結速率也就降低，而蒸發速率未變；此擾動的結果為蒸發速率再度大於凝結速率，但不可避免的不藉外力蒸氣分子數將漸漸增多，最後凝結速率又等於蒸發速率而再度達成平衡狀態。

3 一平衡系不論其達成此平衡的方向如何，該平衡狀態的本性及性質均相同。

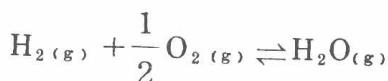
由實驗得知，一莫耳水在密閉器中，溫度 2273°K ，總壓為一大氣壓時，有 0.006 莫耳水分解：



反應前的莫耳數 1 0 0

平衡時的莫耳數 0.994 0.006 0.003

反之，若以一莫耳 H_2 與 $\frac{1}{2}$ 莫耳 O_2 混合密閉，在 2273°K ，一大氣壓下，達平衡時容器中尚存 0.006 莫耳 H_2 和 0.003 莫耳 O_2 ，即



反應前的莫耳數 1 0.5 0

平衡時的莫耳數 0.006 0.003 0.994

其平衡狀態與自一莫耳水開始分解時完全相同。可見在同溫下，各物的平衡濃度與反應開始的方向無關。

4. 平衡狀態在兩種相反趨勢中達到一種妥協，即物系趨向於最低能量及最大亂度（randomness）或最大之熵（entropy）的狀態。

在日常生活的環境中，我們可體會到任何物系都有趨向於最低能量狀態的現象。例如：物體下落，水往下處流，鐘錶停擺，攪動的液體停止盪動。但在平衡時，物系並非在一最低能量的情況中，也就是說趨向於最低能量狀態，並不是達成平衡的唯一因素，若是如此，則在任何溫度下不應有氣體存在。決定平衡的另一因素為“亂度”，任何物系皆有趨於最大亂度狀態的傾向。例如氣體可自發地向一真空環境中膨脹而增大其佔據的總體積，如此，所有的分子有更大的空間得以活動，也就更不易預言任一分子的確切位置。可見由於氣體體積的膨脹，使其物系趨於更混亂的狀態，而這種傾向是自發性的。在液體中，任一分子之運動，多多少少受其鄰近的分子所限制，其亂度小於氣體；故液體之蒸發必是趨於最大亂度傾向之現象。

若物系運動僅趨於最大亂度狀態，所有物質終將完全蒸發或解離，則在任何溫度下應無固體或液體存在。故一方面有趨於最低能量之傾向，使分子組合在凝相中，而另一方面又有趨於最大亂度之傾向，可將分子蒸發或分解。平衡條件必須是一種能在兩種矛盾的驅動力朝向最大亂度及最低能量間做到最佳的協調。

〔例 1〕

下列諸問題中，何者為平衡狀態？何者為穩定狀態？

- (a) 溫度計中之液態水銀及水銀蒸氣，溫度一定。
- (b) 一開口水鍋中之水，正在爐火上沸騰，水溫一定。
- (c) 氣球內含有空氣和數滴水，氣球內之壓力一定。
- (d) 大水閘及水閘之水庫，水雖不斷沿河流入水庫，但水閘之水面高度一定。
- (e) 一蟻巢逐日活動，其蟻數不變。
- (f) 籠內一飽食之獅子，獅子之體重一定。

- 〔解〕 (a)平衡狀態。 (b)穩定狀態。
 (c)平衡狀態。 (d)穩定狀態。
 (e)穩定狀態。 (f)穩定狀態。

〔例 2〕

將糖加入一杯咖啡中，直至糖不再溶解為止，如再加一匙糖，是否可增加糖之溶解速率？是否增加此杯咖啡之甜度？

- 〔解〕 再加入糖，則增加固體表面之面積，故可增加分子溶解之速率，但此杯咖啡之甜度却不增加。因加入固體時，溶解速率雖增加，但分子自溶液中返回固體之沉澱速率也同時增加，且兩者所增加之速率相等，故咖啡溶液中糖的濃度不變，可見平衡不因加入固體糖而變更。

〔例 3〕

下列物態變化中，那一項為亂度減少的過程？

- (A)冰溶化水 (B)氯液化為液態氯 (C)固態碘昇華為氣態碘 (D)水氣化為水蒸氣。

〔 62 學年度聯考 〕

- 〔解〕 (B)

〔例 4〕

在室溫下，某一化學反應已達到平衡，則下列各項敘述中，何者為正確？

- (A)正向反應與逆向反應之速率相同
 (B)反應物與生成物之濃度相同
 (C)反應物完全變為生成物
 (D)正向反應及逆向反應均停止

〔 66 學年度聯考 〕

- 〔解〕 (A)

10-3 影響化學平衡的因素

10-3.1 勒沙特列原理

法國化學家勒沙特列，曾自有關平衡狀態之許多實驗數據中，尋出規律性，並歸納成一通則：若一平衡物系被施予某種因素以改變其情況，則平衡狀態向儘可能抵消此因素之方向而移動。此謂勒沙特列原理 (Le Chatelier's principle)。

勒沙特列原理可用來定性預測某因素之影響，有關定量的討論則須依據其平衡常數。此原理對於一切形態之平衡，無論相之平衡或化學平衡均適用。

10-3.2 濃度的影響

在第九章中，我們曾提及任何反應的速率是各參與反應物種的濃度之某種函數；達平衡時，正反應速率等於逆反應速率。因此，若增加或減少原平衡系中反應物或生成物的濃度，將使正、逆反應的速率不等而破壞其平衡，而該物系也就自發性的向某一方向移動以達到一個新的平衡狀態。其移動的方向，勒沙特列原理可用作定性的指引。例如在下列平衡系中：



若再通入氫氣，則對此平衡物系所施之改變因素為 $[\text{H}_2]$ 之增加。若欲儘可能抵消此 $[\text{H}_2]$ 之增加，則此物系中之 N_2 須與 H_2 反應生成 NH_3 以減少 H_2 之量，故平衡向右移動。同理，增加 $[\text{N}_2]$ 亦引起同樣的平衡狀態移動。若加入水，由於 NH_3 可溶於水，致使氣相中 $[\text{NH}_3]$ 減少，爲了補充 NH_3 之量，平衡向右移動。

10-3.3 溫度的影響

增高一平衡物系的溫度（即對該物系供給熱能），則反應將向可以消耗一部分此額外熱能的一方移動，即向吸熱反應的一方移動；反

之，若降低溫度，則反應向放熱的一方移動。例如在下列平衡系中：



增高溫度時，有利於碘化氫的分解，氫及碘的平衡濃度將隨溫度的增高而增大；反之，降低溫度，平衡向左移動，氫及碘的平衡濃度隨之減小。

在第九章，我們曾討論過溫度增高時，正、逆反應的速率均增快，其所以能影響平衡狀態，乃因正、逆反應速率之增加，在程度上不會相同。例如，在碘化氫分解的平衡系中，當溫度增高時，雖然正、逆反應的速率常數同時增大，但正反應（吸熱反應）的速率常數之增加量多於逆反應（放熱反應）；也就是說，溫度增高時，正、逆反應速率均增快，而吸熱反應的方向增的更快，故平衡向吸熱反應的一方移動。

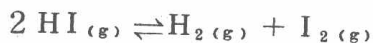
10-3.4 壓力的影響

改變壓力對於平衡狀態，可能會有顯著的影響，也可能幾乎毫無影響。壓力的改變對氣相平衡系的影響最爲顯著。例如在下列平衡系中：



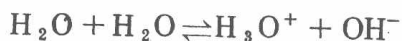
- (a) 縮小體積以增大總壓，反應向右移動。
- (b) 體積不變，通入鈍氣增大總壓，不影響平衡狀態。
- (c) 總壓不變，通入鈍氣增大體積，反應向左移動。

又如下列平衡系中：



在一定溫度下，碘化氫的分解並沒有改變分子莫耳數。因此，總壓力的改變並不影響其平衡狀態。

凝相（如水溶液）的平衡，通常受壓力改變的影響不大；因爲，液體比氣體的可壓縮性小很多。不過，平衡狀態真要有稍許改變時，必要遵從勒沙特列原理；即增大某物系的總壓時，將減少其體積。例如，水的自身解離反應：



由於離子物種 (H_3O^+ 和 OH^-) 受其他水分子的定向包圍，使其結構比未解離前更為緊密，因此，上反應發生時，體積會有些許的減少。所以，如果將作用於水的壓力，由一大氣壓增高到幾千大氣壓，將會使水的解離度增加二、三倍。

10-3.5 催化劑的影響

催化劑可增快反應速率而使一化學物系加速達到平衡狀態。但，催化劑對正、逆二反應速率的影響是相等的。某物系於平衡時，在催化劑存在下，其正、逆反應的速率要比沒有催化劑時大；但，不論有無催化劑，二種情況的正反應速率都等於逆反應速率。故，在一平衡物系中加入催化劑，並不能改變其平衡狀態。

10-3.6 平衡原理之應用——哈柏法製氨

勒沙特列原理之適當應用，可使氮化合物之產量為之劇增。

工業產品，例如肥料、炸藥等皆可由氨製成。但在昔日，由氫和空氣中之氮製成氨，至為困難。



哈柏法合成氨，係應用勒沙特列原理，將反應物處於高壓下（數百大氣壓），利用催化劑（常使用粉末狀之氧化鐵，並加少量氧化鉀及氧化鋁）而進行之。

氨之生成為放熱反應；因此，依據勒沙特列原理預測，溫度愈低，平衡愈有利於氨之生成；但吾人不能使用太低之溫度，蓋低溫時，反應進行極緩。加壓可增加氨之產率；但，不宜使用太高之壓力，蓋壓力愈高，製備裝置愈難，成本愈高，價愈昂貴，不適合工業生產之經濟原則。

由經驗所得，最實用之操作情況，乃 500°C 及 350 atm ，於此情況下，產率為 30%，即有 30% 之原料變成氨。將所生成之氨液化，即可使之與氣態 N_2 和 H_2 分離（氨之沸點及臨界溫度均高氮與氫，氨液化時，氮與氫仍為氣體）。如此將未化合之 N_2 及 H_2 反覆操作，則可使氨之產量增加。此方法是為哈柏法（Haber process）。

在 200°C 及 1000 atm 下，氨的產率近於 98% ，但不適合經濟原則。

〔例 5〕

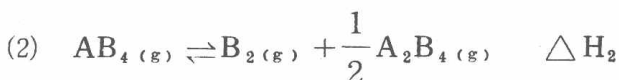
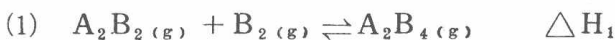
在 $A + B = D$ 之反應中，加入催化劑 C ，自可使正向反應加速。催化劑 C 對該化學反應系的影響為 (A)使反應熱 ΔH 增大 (B)使反應熱 ΔH 減小 (C)使平衡向右移 (D)不影響平衡的位置。

〔66 學年度聯考〕

〔解〕 (D)

〔例 6〕

下列兩個化學反應(1)及(2)中， ΔH_1 及 ΔH_2 為各反應的反應熱。



當溫度下降時反應(1)的平衡向右移動，反應(2)的平衡向左移動，則下列各項敘述中，何者為正確？

- (A) $\Delta H_1 > 0$ (B) $\Delta H_1 < 0$ (C) $\Delta H_2 < 0$ (D) $\Delta H_2 > 0$
(E) $\Delta H_2 = 0$

〔66 學年度聯考〕

〔解〕 (B)(D)

〔例 7〕

設有反應： $aP_{(g)} + bQ_{(g)} \rightleftharpoons cR_{(g)} + dS_{(g)}$ ，在定容下反應物 P 之分壓在 200°C 時比在 300°C 時為大，且使反應容器體積縮小時 P 之莫耳數減少，則

- (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) $a + b < c + d$ ， $\Delta H < 0$

〔66 學年度聯考〕

〔解〕 (A)

10-4 平衡定律

勒沙特列原理，僅可用於平衡狀態之定性預測；若要進一步作平衡狀態之定量預測，則要以平衡常數為依據。

10-4.1 平衡定律式及平衡常數

一般之化學方程式，可寫成下列之形式：



則此反應之平衡定律式為：

$$\frac{[L]^l [M]^m [N]^n \cdots}{[A]^a [B]^b [C]^c \cdots} = K_c$$

式中， K_c 為以容積莫耳濃度表示之反應的平衡常數。

對氣體，常以分壓代替濃度，則平衡常數

$$K_p = \frac{P_L^l \cdot P_M^m \cdot P_N^n \cdots}{P_A^a \cdot P_B^b \cdot P_C^c \cdots}$$

由 $PV = nRT$ ， $P = \frac{n}{V}RT$ 則

$$P_A = \frac{n_A}{V}RT = [A]RT \quad P_B = [B]RT \quad P_C = [C]RT$$

$$P_L = [L]RT \quad P_M = [M]RT \quad P_N = [N]RT$$

$$\therefore K_p = \frac{[L]^l [M]^m [N]^n \cdots}{[A]^a [B]^b [C]^c \cdots} \cdot \frac{[RT]^{l+m+n}}{[RT]^{a+b+c}}$$

$$\therefore K_p = K_c [RT]^{(l+m+n+\cdots) - (a+b+c+\cdots)}$$

平衡常數之值僅與溫度有關。其值愈大，反應向右之趨向愈大，即產率愈高。吸熱反應的平衡常數，隨溫度的增高而增大；放熱反應的平衡常數，則隨溫度的增高而減小。

由熱力學可以導出一個明確的方程式，以定量地說明平衡常數與溫度的關係：

$$\log K = -\frac{\Delta H^\circ}{2.303 R} \cdot \frac{1}{T} + \text{常數}$$

式中之 K 為以分壓表示之平衡常數， ΔH° 為標準狀態下之反應熱， R 是理想氣體常數， T 是絕對溫度。 ΔH° 隨溫度之改變很小，在不太大的溫度範圍內，可視為常數，則 $\log K$ 與 $1/T$ 有直線關係（圖10-1）， $-\Delta H^\circ/2.303 R$ 為直線的斜率。

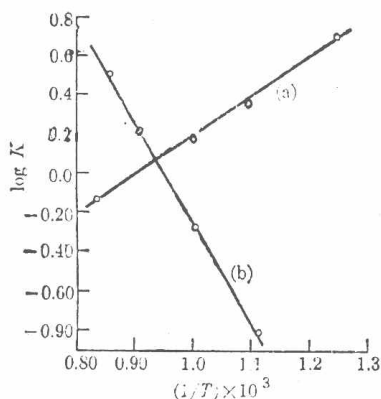
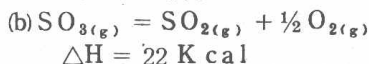
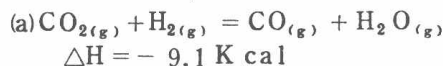


圖 10-1. 兩個反應之 $\log K$ 對 $1/T$ 作圖。



有關非均態之平衡（Heterogeneous equilibrium），其平衡定律式應如何表示？例如：



此反應式含有純固體諸如 CaCO_3 及 CaO ，設其平衡定律式為：

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

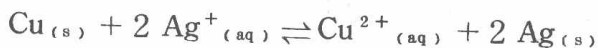
在此例中，固相為一純 CaO 及 CaCO_3 各個微視晶粒的混合體。因純固體之濃度本身便為一常數，在化學反應過程中，固體的量或增加或減少，但其濃度均無變化，故規定上在平衡定律式中無須包括純固體的濃度。再者，平衡時，不論 CaCO_3 或 CaO 之存量多寡，均不影響 CO_2 之平衡壓力。因此，平衡常數可包括純固體之恒定濃度，可書為

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

即 $K_c = [\text{CO}_2]$ $K_p = P_{\text{CO}_2}$

故 CaCO_3 之分解平衡常數等於在平衡時二氧化碳的濃度（或壓力）。

同樣的，可引用於如下之反應：



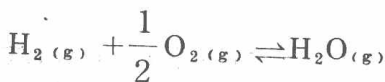
其平衡常數爲：

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^{+}]^2}$$

一般言之，若一化學反應式乘以某一因數（factor），則平衡常數之指數必須同時乘上此因數即可獲得新反應式之平衡常數。例如：



$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2] [\text{O}_2]^{1/2}}$$

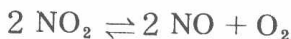
此二平衡常數間之關係爲

$$K_2 = K_1^{1/2}$$

另一密切相關的問題是正逆反應平衡常數間之關係。例如下列反應式：



其逆反應爲



第一反應之平衡常數爲

$$K_1 = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}$$

其逆反應之平衡常數爲

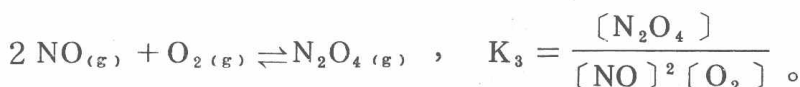
$$K_2 = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2}$$

比較此二式顯示

$$K_2 = \frac{1}{K_1}$$

即正反應與其逆反應之平衡常數互為倒數。

有時必須加二反應而成第三反應，而第三反應之平衡常數與前二成分反應之平衡常數間之關係，如下例說明：



比較此三個平衡常數，得知 $K_3 = K_1 K_2$ 。所以二種或更多的反應加在一起時，其全反應之平衡常數必是由各反應之平衡常數相乘而得。

同理，二反應相減而成第三反應時，則該第三反應之平衡常數可由前二成分反應之平衡常數相除而得。

在下列一般化學反應中：



若濃度與平衡常數之關係為

$$\frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} = K$$

則此系處於平衡狀態。如果濃度使得

$$\frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} < K$$

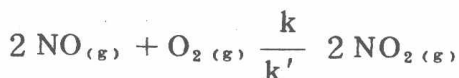
則反應物多於平衡時之量，反應將自左至右趨向平衡。相反的，如果

$$\frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} > K$$

則生成物多於平衡時之量，反應將自右向左趨於平衡。

10-4.2 化學平衡定律與化學動力論

化學平衡定律式亦可由正逆二反應之速率導出。例如，在下列平衡系中：



實驗示出 正反應速率 = $k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$

逆反應速率 = $k' [\text{NO}_2]^2$

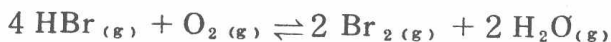
平衡時，正逆二反應之速率相等，

$$k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] = k' [\text{NO}_2]^2$$

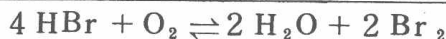
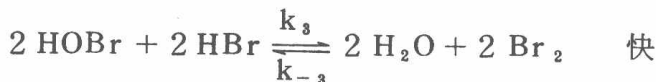
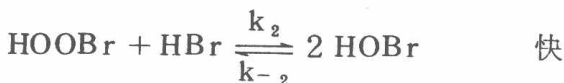
$$\therefore \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]} = \frac{k}{k'} = K$$

因 k 和 k' 皆為常數，故 K 必為常數。

又在下列平衡系中：



該反應的反應機構為



由第一步驟，平衡時，

$$k_1 [\text{HBr}] [\text{O}_2] = k_{-1} [\text{HOBr}]$$

則第一步驟的平衡常數為

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{HOBr}]}{[\text{HBr}] [\text{O}_2]}$$

同理，第二、第三步驟的平衡常數分別為

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[\text{HOBr}]^2}{[\text{HOBr}] [\text{HBr}]}$$

$$K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{Br}_2]^2}{[\text{HOBr}]^2 [\text{HBr}]^2}$$

將此三平衡常數相乘