

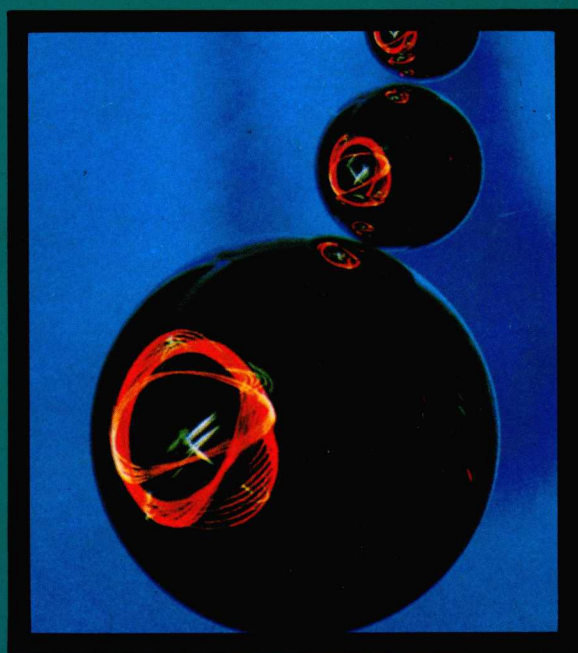
革新版

每日化學計劃

△曾成功 編著

筆記式編排

第二冊



高二精讀

高三複習

蔡坤龍教學研究中心

直接劃撥辦法

1. 向郵局劃撥儲金組取得劃撥單，依格式填上：
 - (1) 收款帳號 0 4 6 4 6 6 6 - 5
 - (2) 收款戶名：蔡 坤 龍
 - (3) 新臺幣 (填上書款金額)
2. 一切填好，連同書款，您把劃撥單交郵務人員辦理，您只要取得一張收據，就已完成購書手續，我們接到通知立即寄上你所要的書。
3. 劃撥單上的文字請寫端正，以免發生錯誤，使書不能如期寄給您。

定價 1 2 0 元

版	翻	編著者：曾 成 功
權	印	發行人：蔡 坤 龍
所	必	出版者：蔡坤龍圖書文教有限公司
有	究	

出版登記證：[REDACTED] 局版台業字號第 3 4 9 1

本社：高雄市中山一路 2 6 3 號 1 2 F

電話：(0 7) 2 5 1 1 4 1 4

收款戶名：蔡坤龍

[REDACTED] 8 3 年 3 月四版

第六單元：化學平衡與反應速率

第一講 反應速率

第1天課程講解

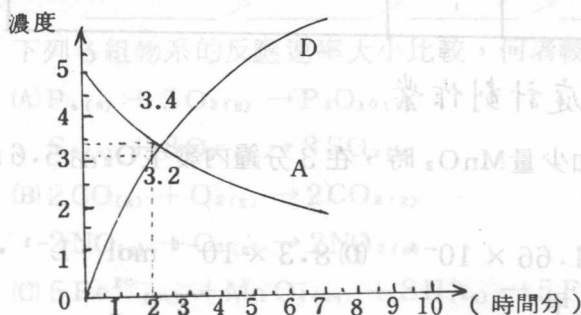
§ 1 定義：

定溫下，一反應物系，單位時間內 反應物或產物的濃度 或 率。

例如： $t^{\circ}\text{C}$ 時，有一反應系如右： $\text{A} + 3\text{B} \rightarrow 2\text{D}$

(1)試以濃度～時間作圖

(2)平均速率的表示法



(3)瞬間速率的表示法

重要觀念

(A)若平均速率的 Δt 很小時，就可用來表示 。

(B)一反應，剛開始時，反應物瞬間濃度最大， $\therefore$ 反應速率 。

隨著反應的進行，反應物濃度下降，反應速率逐漸 ，最後 。

(C)若為可逆反應，常以淨反應 (Net reaction) 速率來表示 (R_{net})

即 $R_{\text{net}} = R_{\text{正向}} - R_{\text{逆向}}$

(D)一物系的反應速率，若用不同的物種表示，其值與 。

以本反應為例： $\frac{-\Delta[\text{A}]}{\Delta t} : \frac{-\Delta[\text{B}]}{\Delta t} : \frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

(E)一般而言，測反應速率時，以物系中，最易測定，正確性較高的物種為準，故有氣體物種參與的反應，常用氣體的 或 表示。

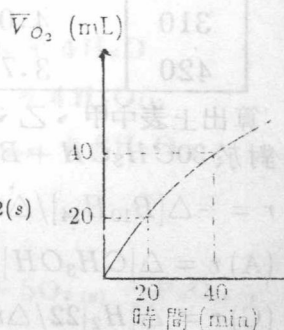
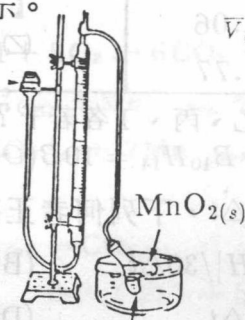
例如： $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \xrightarrow{\text{MnO}_2} 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$

見右圖，將甲傾斜使 MnO_2 掉入 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$

中，當氧產生時，會使量氣管水面下降，

此時應調整乙高度，使乙的水面和量氣管水面等高（維持壓力一定），並記錄氣體

體積及時間，求 $-\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = ? \frac{M}{\text{sec}}$



100 mL $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$

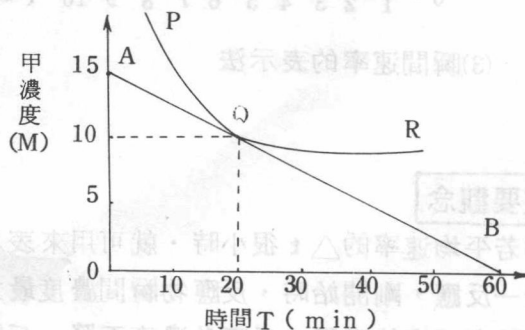
2 每日化學計劃

例1 40°C ，反應 $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$ 經測得濃度與時間的關係數據如下，試算出每一段時間間隔內過氧化氫的平均分解速率

時 間 (秒)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (莫耳/升)	$\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]$ (莫耳/升)	Δt (秒)	$-\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]/\Delta t$ (莫耳/升·秒)
0	1.0000			
2.16×10^4	0.5000			
4.32×10^4	0.2500			
6.48×10^4	0.1250			
8.64×10^4	0.0625			

第1天家庭計劃作業

- 25°C 時某濃度之 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ 100mL 中加少量 MnO_2 時，在3分鐘內發生 $\text{O}_2(\text{g})$ 5.6 mL (STP)，則 H_2O_2 之平均分解速率為
(A) 1.66×10^{-3} (B) 8.3×10^{-4} (C) 1.66×10^{-4} (D) $8.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
- 有一個反應式為 $2\text{甲} + \text{乙} \rightarrow \text{丙} + 3\text{丁}$ ，且甲之濃度與反應時間作圖如右，Q點的切線為AB，則下列何項正確？
(A) 在Q點時甲之速率為 $-0.5 \text{ mol/L} \cdot \text{min}$
(B) 在Q點時甲之速率為 $-2.0 \text{ mol/L} \cdot \text{min}$
(C) 在Q點時乙之速率為 $+0.3 \text{ mol/L} \cdot \text{min}$
(D) 在Q點時丙之速率為 $+0.25 \text{ mol/L} \cdot \text{min}$
(E) 在Q點時丁之速率為 $+0.125 \text{ mol/L} \cdot \text{min}$
- $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ 在 47°C N_2O_5 的分解反應，其濃度與時間變化如下表所示：



時 間 (sec)	濃 度 (mol / L)	平 均 濃 度 $\bar{c}$ (mol / L)	平 均 反 應 速 率 $\bar{v}$ (mol · L ⁻¹ sec ⁻¹)
0	5.00		
60	4.80	4.9	3.3×10^{-3}
130	4.58	(甲)	(丙)
200	4.37		
310	4.06	(乙)	(丁)
420	3.77		

算出上表中甲、乙、丙、丁各若干？

- 對於 $30\text{CH}_3\text{OH} + \text{B}_{10}\text{H}_{14} = 10\text{B}(\text{OCH}_3)_3 + 22\text{H}_2$ 之反應，其反應速率用下式表示 $r = -\Delta[\text{B}_{10}\text{H}_{14}]/\Delta t$ ，下列何者正確？【82夜大】
(A) $r = \Delta[\text{CH}_3\text{OH}]/30\Delta t$ (B) $r = \Delta[\text{B}(\text{OCH}_3)_3]/20\Delta t$
(C) $r = \Delta[\text{H}_2]/22\Delta t$ (D) 以上皆非
(D) $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{AgI}(\text{s}) + \text{CH}_3\text{NO}_3$ [AgI]

§ 2 影響反應速率的因素 第 2 天課程講解

1. 反應物的本性

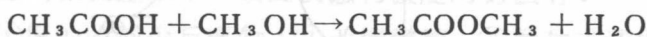
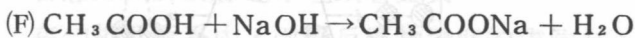
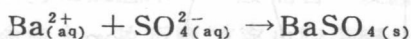
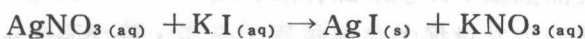
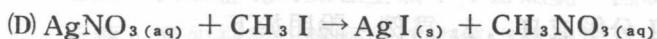
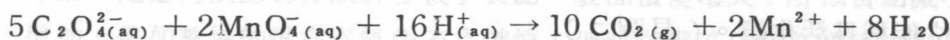
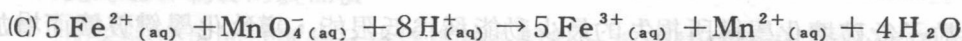
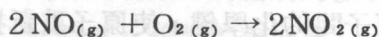
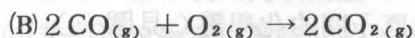
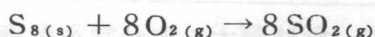
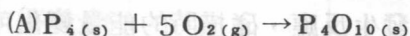
物種不同，原子間鍵結方式不同，故破壞其結構時，所須能量亦不同，所以反應速率不同。

一般而言，在室溫下，不涉及鍵的破壞與生成的反應，其反應速率較_____，而涉及化學鍵的破壞與生成數目愈多的反應，其反應速率愈_____。

重要觀念 不同類型的反應，反應速率差別大，一般而言，常有下列規則：

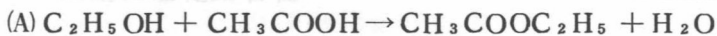
_____ > _____ > _____ > _____

例：下列各組物系的反應速率大小比較，何者較快？

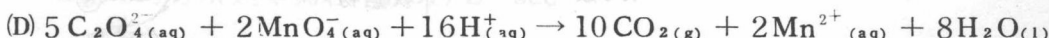
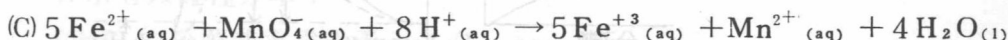


第 2 天家庭計劃作業

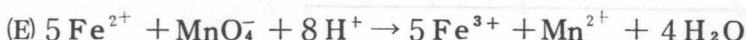
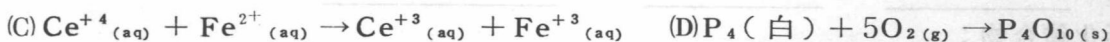
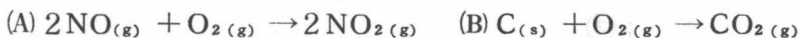
1. 在室溫下，下列四種反應何者進行得最快？【68 聯招】



2. 下列四種化學反應何者在室溫最慢？【67 聯招】



3. 常溫反應速率何者最慢？【60 夜聯】



2. 濃度：

第3天課程講解

(1) 定性討論

① 碰撞學說

(A) 主要內容

(a) 反應粒子必須互相碰撞才可能發生反應，一般的碰撞發生在二個粒子間。三個或三個以上粒子要同時碰撞機會很小。

(b) 要有“ ”包括二點：

① 碰撞時必須達到 。

② 碰撞時必須具正確 。

(B) 解釋

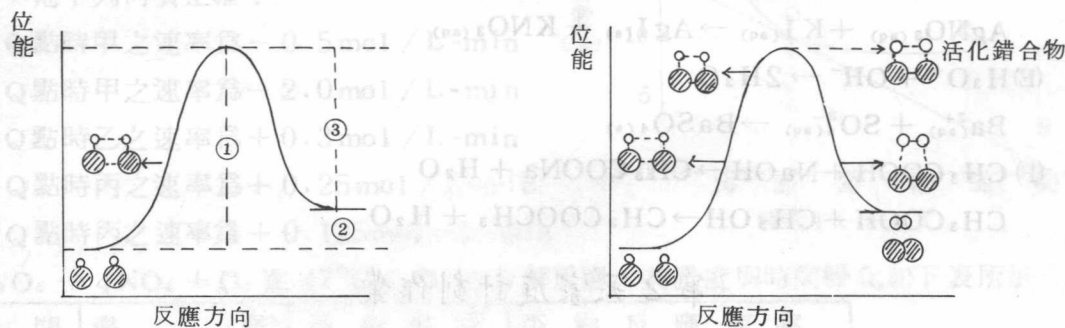
碰撞學說的基礎為反應粒子必須互相碰撞才能發生反應，碰撞時的能量變化可分成二種情形討論：

(a) 粒子碰撞時，所增加的能量無法打斷分子內原子間的化學鍵（見圖一）。

(b) 粒子碰撞時，所增加的能量可克服分子內原子間的化學鍵，使原子重新排列。

此粒子欲破壞化學鍵所損失的最少動能稱為低限能，導致化學鍵破壞而增加的位能稱為活化能。（見圖二）

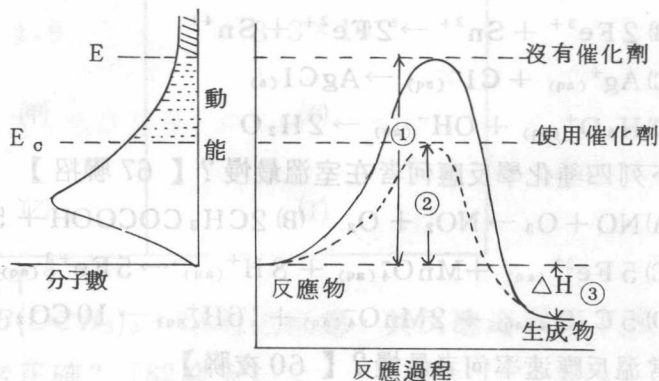
現在以一定溫度時， 2HI 分解成 H_2 , I_2 為例，說明於下：



註：○表示 ；●表示

重要觀念

(A) 低限能與活化能的關係



(B) ①： ；②： ；③：

活化錯合物：

(C) $R \propto$ 總碰撞頻率 $\times$ 有效碰撞分率

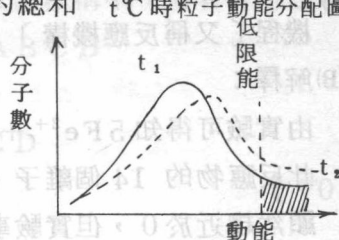
總碰撞頻率：單位時間內反應粒子，任二個的碰撞次數的總和 $t^\circ\text{C}$ 時粒子動能分配圖

有效碰撞分率：有效碰撞次數 / 總碰撞次數

(a) $t_2 > t_1$ $\therefore t_2$ 時達低限能粒子數增加

$\therefore$ 有效碰撞分率變大

(b) 加催化劑，會降低低限能， $\therefore$ 有效碰撞分率亦變大。



	總碰撞頻率	有效碰撞頻率	有效碰撞分率
溫度			
催化劑			

(D) 反應物系常分成二大類討論

(a) 非勻相的物系：異相間的接觸面積愈大，粒子碰撞機會愈大

$\therefore$ 此時 $R \propto$ 物質的表面積

如果一定量的反應物分成許多較小質點，表面積便增大，所以質點減小，反應速率便增加。例如整塊的煤在空氣中不易燃燒，但將之壓碎分散在空氣中則會發生爆炸性的反應。又如細微的鐵屑能在純氧中迅速而完全地燃燒，然而固體的鐵匙放於其中只有表面生鏽，這是因為被細分的物料其表面積要比同質量之單片物料為大之故。

(b) 均勻相反應系：一般而言，反應物濃度愈大，表示參與碰撞粒子愈多，彼此間的碰撞機會愈大，故反應速率也跟著變大。

在勻相反應系中，改變反應物濃度的方法有：

① 增加或減少反應物；② 改變體積；③ 增加或減少溶劑。

例 1 CH_3Cl 在 OH^- 加熱，可以生成 CH_3OH

(1) 寫出正確的碰撞位向？

(2) 畫出活化錯合物。

例 2 在 500°C 時， $[\text{HI}] = 10^{-3} \text{ M}$ 的物系，總碰撞頻率為 4×10^{28} 次 / 升 · 秒

若每 4×10^{14} 次 / 升 · 秒的碰撞中，有一次發生反應

(1) 求有效碰撞分率？

(2) HI 的分解速率為若干 $\text{mol/L} \cdot \text{sec}$

②反應機程(或稱反應機構)

(A)定義：以一連串的反應來逐步說明一物系的變化過程，此一連串的反應，稱為反應機程〔又稱反應機構〕。

(B)解釋：

由實驗可得知 $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 反應很快。若此反應物的 14 個離子，在瞬間同時碰撞，祇經過一個步驟，反應即告完成的機率顯然趨近於 0，但實驗事實顯示反應頗快，當可推想出該反應是經過一連串的簡單步驟，每步多為 2 個粒子的碰撞所形成的反應。就像推骨牌一樣，骨牌雖多，只要推倒最前面的一個，在很短時間內，全部骨牌都會倒下。

例 4 已知 $4\text{HBr}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + 2\text{Br}_{2(\text{g})}$

(1)寫出反應機程。

(2)定溫下此物系的反應速率大小與物種濃度的數學關係式為何？

重要觀念

(a)此各步反應須經_____證實。

(b)_____的一步反應最重要，因為無論後面的反應如何迅速，整個反應的速率都得決定於這_____的一個步驟，因此稱此反應為_____或反應_____。

(c)反應機程中之每基本一反應可以視為真正參加碰撞的數目，亦即機程中的每一基本反應中的方程式_____，可以決定該基本反應的_____。

(d)由瓶頸反應寫出的 R 與物種濃度的關係式稱為反應速率定律式。

例 5 已知下列各反應之反應機構，試寫出反應速率之定律式

(甲) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$

① $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{HOI}$ (慢)

② $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (極快)

③ $\text{HOI} + \text{H}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (快)

(乙) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$

① $\text{I}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{I}_{(\text{g})}$ (快)

② $\text{H}_2 + 2\text{I}_{(\text{g})} \rightarrow 2\text{HI}_{(\text{g})}$ (慢)

(丙) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$

$\text{Br}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{Br}_{(\text{g})}$ (快)

$\text{H}_{2(\text{g})} + \text{Br}_{(\text{g})} \rightarrow \text{H}_{(\text{g})} + \text{HBr}_{(\text{g})}$ (慢)

$\text{H}_{(\text{g})} + \text{Br}_{(\text{g})} \rightarrow \text{HBr}_{(\text{g})}$ (極快)

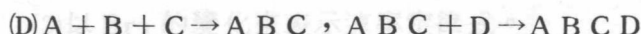
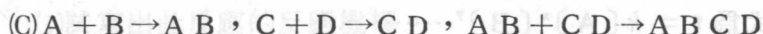
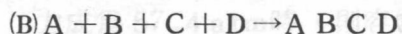
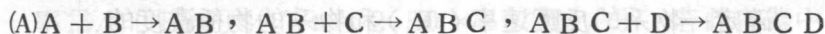
(丁) $2\text{O}_{3(\text{g})} \rightarrow 3\text{O}_{2(\text{g})}$

$\text{O}_{3(\text{g})} \rightleftharpoons \text{O}_{2(\text{g})} + \text{O}_{(\text{g})}$ (快)

$\text{O}_{3(\text{g})} + \text{O}_{(\text{g})} \rightarrow 2\text{O}_{2(\text{g})}$ (慢)

第3天家庭計劃作業

1. 有關全反應為 $A + B + C + D \rightarrow ABCD$ 的下列可能反應機構中，何者可能性最小？



2. $CO(g)$ 和 $NO_2(g)$ 反應之位能圖如右圖(一)【81夜大】

(A) 正反應的活化能為 234 kJ

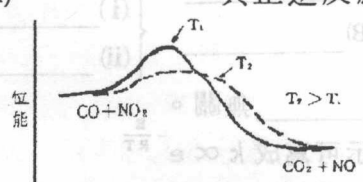
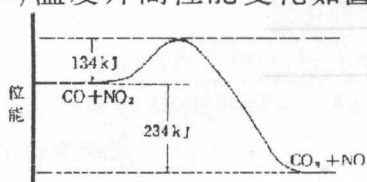
(B) 逆反應的活化能為 368 kJ

(C) 室溫下逆反應不可能發生

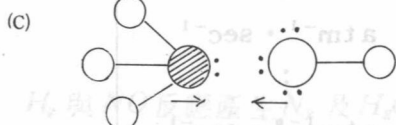
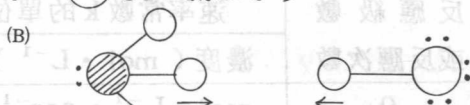
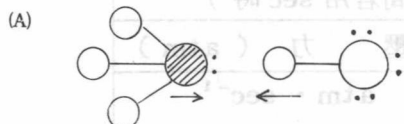
(D) 添加催化劑可使反應變快，

(E) 溫度升高位能變化如圖(二)

其正逆反應活化能皆降低



3. 下圖表示 $NH_3(g) + HCl(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$ 反應時， NH_3 和 HCl 的碰撞方向選出正確的項目？〔○表示氫原子，●表示氮原子，○表示氯原子〕



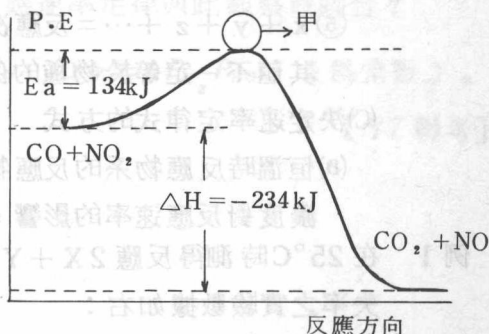
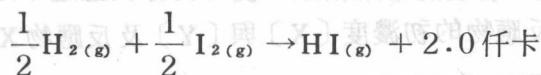
4. 一反應 $CO(g) + NO_2(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$

$\Delta H = -234 \text{ kJ}$ ，其位能圖如右 (A) 粒子除了具有正確碰撞方向外，欲使碰撞有效，應克服若干 kJ/mol 的能量障壁？

(B) 甲稱為 _____

(C) 逆向活化能為 _____ kJ/mol

5. 下列熱化學反應式的反應過程，可用右圖表示。



試問：【75 聯招】

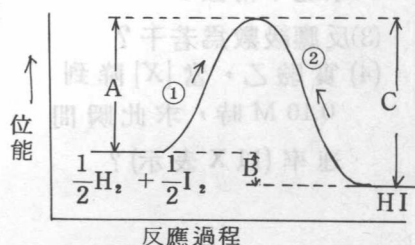
(a) 上式的反應熱相當於右圖 A、B、C 中之何者？

(b) 此反應的活化能為 20 仟卡/莫耳，若反應沿逆

$HI \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2$ 進行時，其活化能應為多少仟卡/莫耳？

(c) 逆反應②的反應熱應為多少仟卡/莫耳？

(d) 在圖中所示的①和②反應，何者較容易進行？



(2) 定量討論

反應速率定律式：

(A) 定義：以 確定一物系的反應速率 (R) 和物系的物種濃度的 。例如： $t^{\circ}\text{C}$ 時， $a\text{A} + b\text{B} + c\text{C} + \cdots \rightarrow \text{產物}$ 其速率定律式為 $r = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y \cdots$

(B) 討論：

① r 稱為

表示法：

② k 稱為速率常數
 k 值決定於 $\begin{cases} \text{(A)} \text{ } \underline{\hspace{2cm}} \\ \text{(B)} \text{ } \underline{\hspace{2cm}} \end{cases} \begin{cases} \text{(i)} \text{ } \underline{\hspace{2cm}} \\ \text{(ii)} \text{ } \underline{\hspace{2cm}} \end{cases}$
與 ， 無關。若以數學式表示可寫成 $k \propto e^{-\frac{E}{RT}}$

E：活化能

 r ：

T：

③ 由 K 的單位可了解一反應物系的反應級數

反應級數 或反應次數	速率常數 k 的單位 (時間若用 sec 時)	
	濃度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	壓力 (atm)
0	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$	$\text{atm} \cdot \text{sec}^{-1}$
1	sec^{-1}	sec^{-1}
2	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{sec}^{-1}$	$\text{atm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
n	$\text{mol}^{1-n} \cdot \text{L}^{n-1} \cdot \text{sec}^{-1}$	$\text{atm}^{1-n} \cdot \text{sec}^{-1}$

④ $[\text{A}][\text{B}] \cdots$ 為反應物、或產物或催化劑的濃度。⑤ $x + y + z + \cdots =$ 反應次數 (反應級數)其值不一定等於物種的係數，必須由 來決定。

(C) 決定速率定律式的方式

(a) 恒溫時反應物系的反應物起始濃度，只讓一種變動，其他維持不動，找出此物種

濃度對反應速率的影響，依次輪換，最後將結果相乘，便可得淨反應速率定律式

例 1 在 25°C 時測得反應 $2\text{X} + \text{Y} \rightarrow 2\text{Z}$ 中反應物的初濃度 $[\text{X}]$ 與 $[\text{Y}]$ 及反應物 X 的消失率之實驗數據如右：

(1) 寫出反應速率定律式。

(2) 求速率常數？

(3) 反應級數為若干？

(4) 實驗乙，當 $[\text{X}]$ 降到 0.10 M 時，求此瞬間速率 (以 X 表示)？

實驗	$[\text{X}]$ (mol/L)	$[\text{Y}]$ (mol/L)	反應物 X 的消失速率 (mol/L · sec)
甲	0.10	0.20	300
乙	0.30	0.40	3600
丙	0.30	0.80	14400

例2 1.00 莫耳之 HBr 與 0.500 莫耳之 O_2 共盛於 1.00 升之密閉容器中，加熱至溫度為 227°C 時， HBr 與 O_2 開始反應而生成 $\text{Br}_2(\text{g})$ 與 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，測知此時容器內之反應速率為 $\Delta[\text{Br}_2]/\Delta t = 2.50 \times 10^{-3} \text{ M/分}$ 。若此容器中物系保持恆溫，直至總壓力成為 57.4 atm 時，則容器內：

- (1) 試寫出此反應的反應機構。
- (2) 以 Br_2 的變化來表示速率定律式。
- (3) 此時速率常數為若干？
- (4) 當總壓力變成 57.4 atm 時，速率常數為若干？（以 Br_2 表示）
- (5) 當總壓力變成 57.4 atm 時， $\Delta[\text{Br}_2]/\Delta t = ?$
- (6) 當總壓力變成 57.4 atm 時， $-\{\Delta[\text{HBr}]/\Delta t\} = ?$

例3 H_2 與 NO 反應產生 N_2 及 H_2O 為一不可逆反應。此反應之 H_2 及 NO 起始分壓分別為 300 mmHg 及 100 mmHg。反應速率 (r) 測量的結果發現起始速率為 NO 反應掉一半 (50 mmHg) 時速率之 4.8 倍。下列那項反應速率定律與此觀察最吻合？

- (A) $r = k P_{\text{H}_2} P_{\text{NO}}^2$ (B) $r = k P_{\text{NO}}^2$ (C) $r = k P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{NO}}$ (D) $r = k P_{\text{H}_2} P_{\text{NO}}$ (k 為常數)。

【77 聯考】

第4天家庭計劃作業

1. 化合物X和Y間的反應實驗顯示，X和Y的初濃度和產物生成速率有下列的關係：

[X] (莫耳/升)	[Y] (莫耳/升)	反應剛開始時的速率 (莫耳/升·分)
1	1	2×10^{-3}
2	1	4×10^{-3}
1	2	4×10^{-3}
2	2	8×10^{-3}

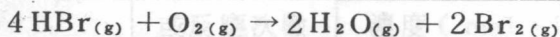
則此反應的速率常數應為多少？

【70聯招】

- (A) 1×10^{-3} 升·分/莫耳 (B) 2×10^{-3} 升/分·莫耳
(C) 4×10^{-3} 升·分/莫耳 (D) 8×10^{-3} 升/分·莫耳

2. 下列為氣相反應於定溫時，反應速率之數據：

實驗數據	HBr 之初分壓 (mmHg)	O ₂ 之初分壓 (mmHg)	起初時總壓力之降低速率 (mmHg/min)
A	50	50	2.4
B	50	100	4.7
C	100	100	9.5



- (1) 總壓力之變化速率相當于

- (A) HBr 分壓之減少速率 (B) O₂ 分壓之減少速率 (C) H₂O_(g) 分壓之增加速率
(D) Br₂ 分壓之增加速率

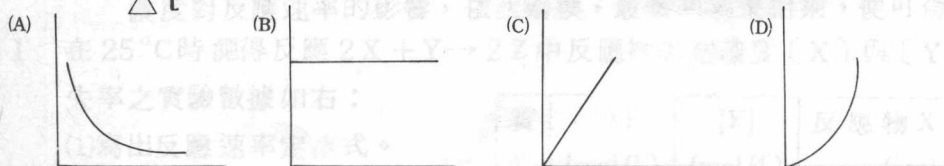
- (2)
- $-\frac{\Delta P_{\text{O}_2}}{\Delta t} = K \cdot P_{\text{HBr}}^x \cdot P_{\text{O}_2}^y$
- 中 (x + y) 等於

- (A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4 (E) 5

- (3) 上述中K值為

- (A) $9.5 \times 10^{-4} (\text{mmHg})^{-2} (\text{min})^{-1}$ (B) $9.5 \times 10^{-4} (\text{mmHg})^{-1} (\text{min})^{-1}$
(C) $2.4 \times 10^{-4} (\text{mmHg})^{-1} (\text{min})^{-1}$ (D) $4.7 \times 10^{-4} (\text{mmHg})^{-2} (\text{min})^{-1}$

- (4) 若以
- $-\frac{\Delta P_{\text{O}_2}}{\Delta t}$
- 為縱軸，
- $P_{\text{HBr}}^x \cdot P_{\text{O}_2}^y$
- 為橫軸，所得圖形為



- (5)
- $\frac{\Delta P_{\text{Br}_2}}{\Delta t} = K' \cdot P_{\text{HBr}}^x P_{\text{O}_2}^y$
- 中 K' 值與(2)式中K值有何關係式？

- (A)
- $K' = 2K$
- (B)
- $K = 2K'$
- (C)
- $K = 4K'$
- (D)
- $K' = 4K$

3. 在定溫下當某一反應速率減低至其初速率之四分之一時，反應物濃度恰等於初濃度之一半。此反應之反應次數應為： (A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4

【68聯招】

4. 有一反應： $A + B_2 \rightarrow AB + B$ 由實驗知生成AB的速率和 B_2 或C的濃度成正比，而和A的濃度無關，試問：

(A)其反應速率定律式為何？

(B)寫出其反應機構。

(C)此反應中，C的功用何在？何以總反應式中無C存在？

5. 若反應： $A + 2B \rightarrow C + D$ 係在溶液中進行，在各種不同濃度時D之生成速率如下表數：下列反應機構中何者可適合此實驗結果？ 【北聯】

實驗次數	A之初始濃度	B之初始濃度	D之生成速率
1	0.10M	0.10M	0.002M/sec
2	0.30M	0.10M	0.006M/sec
3	0.10M	0.20M	0.008M/sec

(A)(1) $B + B \rightarrow B_2$ (慢)

(2) $A + B_2 \rightarrow C + D$ (快)

(B)(1) $A + 2B \rightleftharpoons AB_2$ (快)，(2) $AB_2 \rightarrow C + D$ (慢)

(C)(1) $A + B \rightleftharpoons AB$ (快)，(2) $AB + B \rightarrow C + D$ (慢)

(D)(1) $A + B \rightarrow E$ (快)，(2) $E + B \rightarrow C + D$ (慢)

6. 若知鋅與鹽酸之反應次數為二次反應，今若將2公分正立方體之鋅塊與充分之1M鹽酸反應之反應速率為S，今將該鋅塊切成每邊長1公分之正立方體而與1/2M之鹽酸充分反應時之反應速率應為 (A) 4S (B) S (C) $\frac{1}{2}S$ (D) $\frac{1}{4}S$ 。

7. 有一化學反應 $A + B \rightarrow C$ 經觀測初反應速率，結果如下表：

實驗編號	反應物濃度 (莫耳/升)		初反應速率 (莫耳/升·秒)
	$[A]_0$	$[B]_0$	
(1)	1.0	1.0	0.15
(2)	2.0	1.0	0.30
(3)	3.0	1.0	0.45
(4)	1.0	2.0	0.15
(5)	1.0	3.0	0.15

此反應的速率表示法是：(A) $r = k[B]$ (B) $r = k[A]$

【76聯考】

(C) $r = k[A][B]$ (D) $r = k[A]^2[B]$ 。

8. 在327°C一個24.6升容器盛有9莫耳HBr及1莫耳 O_2 ，此瞬間的反應速率 $\Delta[HBr]/\Delta t = 2 \times 10^{-2} M/sec$ ，當反應進行到系統壓力變為19 atm時。

(1)反應速率定律式為何？(以HBr表示)

(2)反應速率常數為何？(以HBr表示)

(3)總壓力為19 atm時， $\frac{\Delta[Br_2]}{\Delta t} = ?$

9. 恒溫(400°C)時， $4HBr_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(g)} + Br_{2(g)}$ 反應，若HBr與 O_2 莫耳數比為1:1時，反應速率S，則同溫同壓下HBr與 O_2 莫耳比3:1時以相同物種

所表示的反應速率為 (A) 9S (B) 81S (C) 3S (D) $\frac{3}{4}S$ (E) $\frac{8}{9}S$

【附中】

(b)以作圖法或找速率常數法求速率定律式 第 5 天課程講解

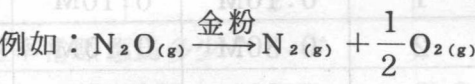
①零級反應

(i)表示法：

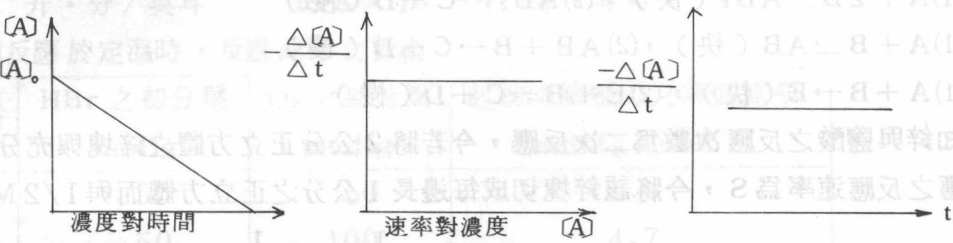
$$R = K[A]^0 \Rightarrow R = K \Rightarrow -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = K$$

意即“反應物在單位時間內，濃度_____，與原有的物種濃度_____”。

(ii)一般而言，_____的反應屬於零級反應



(iii)特點：



例 4 笑氣 (N₂O) 在黃金粉末上熱分解，得知反應式為 $\text{N}_2\text{O}_{(g)} \xrightarrow{\text{Au}} \text{N}_{2(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$ 的

實驗數據如下：

時間 (分)	0	20	40	60
[N ₂ O] M	0.1	0.08	0.06	0.04

求(A)反應級數？(B)速率常數？

②一級反應

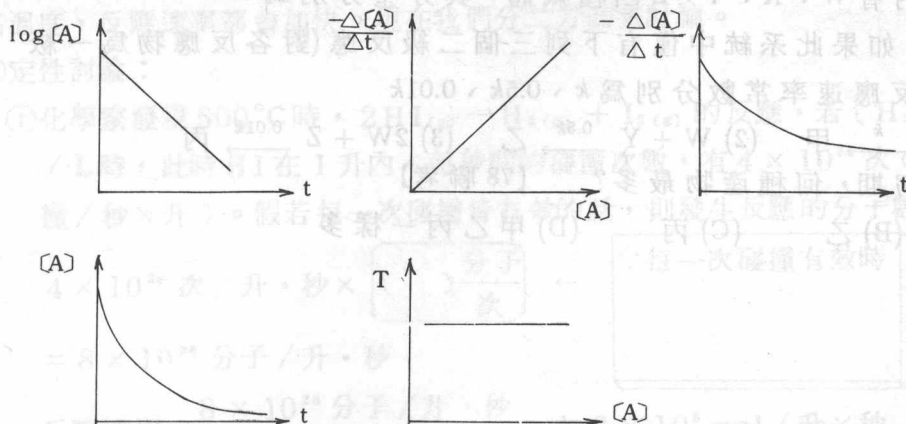
(i)表示法

$$R = K[A] \Rightarrow -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = K[A]$$

意即“反應物在單位時間內，濃度_____”。

(ii)一般而言，發生於物質的分解反應。

(iii)特點：



例 5 某生為了解反應 $2A + B \rightarrow C + D$ 的反應速率，在 25°C 下，做了兩個測定反應速率的實驗。每實驗所配之 A 與 B 的初始濃度（分別以 $[A]_0$ 及 $[B]_0$ 表示）都不同。下圖為所測得之 A 濃度隨時間的變化。此兩實驗所用的濃度 $[B]_0$ 遠大於 $[A]_0$ 。試回答下列的問題。【79 聯考】

（除(b)外，所有答案必須附上單位）

(a)由圖中數據計算，當 $[B]_0 = 1.00\text{ M}$ 及 $[B]_0 = 2.00\text{ M}$

時，A 的初始消失速率分別為 _____ 和 _____。（2分）

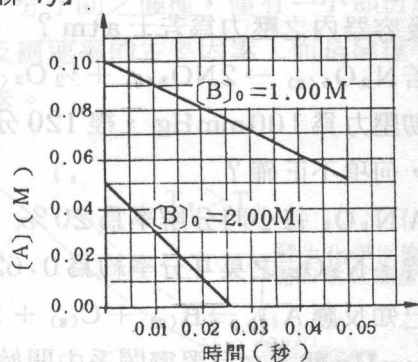
(b)由圖中數據判斷，此反應的速率表示法為 _____。（2分）

此反應的反應級數為 _____。（1分）

(c)由 A 的消失速率計算反應速率常數為 _____。（1分）

(d)在 25°C 下，當 $[A] = 0.08\text{ M}$ ，

$[B] = 0.10\text{ M}$ 時，A 的消失速率為 _____。（2分）



例 6 若 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 於 $t^\circ\text{C}$ 時在密閉器中行一次反應。今有 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 初壓力為 100 mmHg ，經 120 分後，容器內氣體總壓力昇至 154 mmHg 。

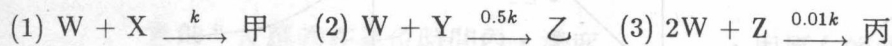
(1) $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 每小時的分解率為若干？

(2) 半生期為若干分鐘？

(3) 第 4 小時末，物系總壓力為若干？

第5天家庭計劃作業

1. 某反應槽內有W、X、Y、Z四種氣體，其分壓分別為100、1、10、100毫米汞柱。如果此系統中僅有下列三個二級反應(對各反應物為一級反應)，其反應速率常數分別為 k 、 $0.5k$ 、 $0.01k$



則在反應初期，何種產物最多? 【78聯考】

- (A) 甲 (B) 乙 (C) 丙 (D) 甲乙丙一樣多

2. 設反應式 $A_{(g)} \rightarrow 2B_{(g)} + C_{(g)}$ 為零次反應，且在 27°C 時，其反應速率常數為 0.005 mol/min ，今在 27°C 下，將 1 莫耳 A 氣體置於 1 L 之密閉真空容器中，試求 10 min 後容器內之壓力為若干 atm? (A) 24.6 (B) 27.1 (C) 2.35 (D) 1 【南二中】

3. 若 $N_2O_5(g) \rightarrow 2NO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ 於 $t^\circ\text{C}$ 時在密閉器中行一次反應。今有 $N_2O_5(g)$ 初壓力為 100 mmHg，經 120 分後，容器內氣體總壓力昇至 154 mmHg。則下列推測，何項不正確?

- (A) N_2O_5 每小時分解率為 20% (B) 240 分後，容器壓力稍小於 190 mmHg (C) 60 分時， N_2O_5 之莫耳分率約為 0.62 (D) 180 分時， N_2O_5 之分壓為 54 mmHg。

4. 已知反應 $A_{(g)} \rightarrow B_{(g)} + C_{(g)} + D_{(g)}$ 的反應速率定律式為 $R = K[A]$ 。當 A 在 100 mmHg 壓力之定溫密閉系中開始分解，至物系總壓力增為 120 mmHg 需時 t 分鐘，試求物系總壓力增至 298 mmHg 時，需時若干?

5. 在 25°C 時，反應 $2A \rightarrow 3B$ 經實驗得數據表如下：

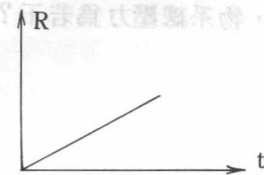
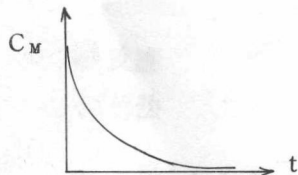
則下列各項敘述

反應時間 t (秒)	0	10	20	30
反應物 A 之初濃度 (M)	0.64	0.52	0.40	0.28

何者為正確?

(A) 濃度 (C_M) 對時間 (t) 之函數圖形為

(B) 速率對時間的關係圖為



(C) 本反應對 A 為 2 次反應

(D) 若反應進行 50 秒後，則 A 之濃度為 0.04 M

6. N_2O_5 分解為 NO_2 及 O_2 ， $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ 係一次反應其反應速率常數為 0.03465 min^{-1} ，今若將 0.500 M 之 N_2O_5 置一容器中，40 分鐘後其濃度為若干?

- (A) 0.250 M (B) 0.125 M (C) 0.0625 M (D) 0.357 M (E) 0.284 M

第6天課程講解

3. 溫度：

由實驗得知，增高溫度，會增快任何反應的速率，換句話說，無論吸熱或放熱反應，升高溫度，反應速率都會加快。現在我們分二方面來討論。

(1) 定性討論：

① 化學家發現 500°C 時， $2\text{HI}_{(\text{g})} \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + \text{I}_{2(\text{g})}$ 的反應，若 $[\text{HI}] = 10^{-3} \text{ mol/L}$ 時，此時 HI 在 1 升內，每秒間的碰撞次數，有 4×10^{28} 次（即 4×10^{28} 碰撞/秒 $\times$ 升）。假若每一次碰撞皆有效的話，則發生反應的分子數為

$$4 \times 10^{28} \text{ 次/升} \cdot \text{秒} \times \left(\frac{\text{分子}}{\text{次}} \right) \leftarrow \because \text{每一次碰撞有效時}$$

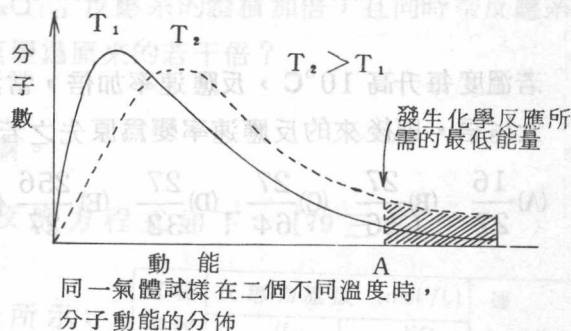
$$= 8 \times 10^{28} \text{ 分子/升} \cdot \text{秒}$$

$$\text{反應速率} = \frac{8 \times 10^{28} \text{ 分子/升} \cdot \text{秒}}{6 \times 10^{23} \text{ 分子/mol}} = 1.3 \times 10^5 \text{ mol/升} \cdot \text{秒}$$

但從實驗結果得知 500°C ， $[\text{HI}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ 時所測得 HI 的分解速率只有 $1.2 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \cdot \text{sec}$ 。很明顯地，HI 分子間之碰撞，僅有一小部份形成 H_2 和 I_2 。所以粒子間的總碰撞數，並非決定反應速率的主要因素，而是碰撞學說中的有效碰撞次數才是決定速率快慢的主要因素。

② 同一反應系在不同的兩種溫度 T_1

和 T_2 ($T_2 > T_1$) 時分子動能分佈的情形，因為分子數相等，所以二條曲線所圍的面積相等，如溫度升高不但平均動能增加，而且曲線會變得較為低平。在右圖中，於畫線部分的分子，即動能超過一定值 (A) 的分子（達



低限能分子) 才具有足夠的能量以便發生有效的碰撞。由圖中可見在 T_2 時發生有效碰撞的分子多於 T_1 ，所以溫度增高，反應加快。

綜合①②的討論，可得結論如下：

溫度影響反應速率的因素可分為

主因：物系溫度升高，使反應粒子達低限能的數目_____，引起_____變大，所以反應速率變快。

次因：物系溫度升高，反應粒子平均速率_____，使總碰撞次數_____（有效、無效碰撞次數皆變多），所以也會使反應速率變快。