

化學動力學

沈威宇

2025 年 4 月 15 日

目錄

第一節 化學動力學 (Chemical Kinetics)	1
一、 物的本性效應	1
二、 速率定律式/方程式 (Rate equation) 與速率常數 (Rate constant)	1
(一) 濃度速率定律式	1
(二) 分壓速率定律式	1
(三) 特性與習慣	2
(四) 零至二級反應速率定律式函數形式與半生期	2
三、 碘鐘/秒錶反應實驗	3
(一) 試劑	3
(二) 反應	3
(三) 反應速率	3
四、 碰撞學說 (Collision theory)	3
(一) 有效碰撞的條件	3
(二) 活化能	4
(三) 反應熱 (Heat of reaction) 與赫斯定律 (Hess' law)	4
(四) 催化劑	5
(五) 中間產物	5
五、 反應機構 (Reaction mechanism)	5
(一) 基本/基元反應 (Elementary reaction)	5
(二) 條件	5
(三) 速率決定步驟 (Rate-determining step, RDS) /瓶頸反應	5
(四) 舉例	6
六、 接觸面積效應	6
(一) 異相反應	6
(二) 反應速率比較	6
(三) 增加接觸面積的方法	7
七、 溫度效應	7
(一) 速率常數作為溫度的函數	7
(二) 有效碰撞分率增加	7
(三) 總碰撞頻率增加	7

(四) 近似	7
八、 催化劑 (Catalyst)	7
(一) 原理	8
(二) 均相催化	8
(三) 非均相催化	8
(四) 酵素/酶	8
九、 舉例、例外與相關	8
十、 影響反應速率的因素比較	9
十一、 化學平衡 (Chemical equilibrium)	9
(一) 化學平衡與平衡常數 (Equilibrium constant)	9
(二) 濃度平衡常數 (Equilibrium constant for concentration)	10
(三) 分壓/壓力平衡常數 (Equilibrium constant for (partial) pressure)	10
(四) 平衡常數的特性與習慣	10
(五) 濃度平衡常數與分壓平衡常數的關係	10
(六) 反應商 (Reaction quotient)	11
(七) 溶解度積常數 (Solubility product constant) / 溶解度積 (Solubility product)	11
(八) 離子積 (Ion product)	11
(九) 解離度 (Degree of dissociation)	11
(十) 解離度與解離常數關係	11
(十一) 解離平衡常數與溶解度的關係	12
(十二) 同離子效應 (Common ion effect)	12
(十三) 常見反應的平衡常數	12
十二、 質量作用定律 (Law of mass action)	12
十三、 比爾-朗伯定律 (Beer-Lambert law) 與比色法	14
(一) 比爾-朗伯定律 (Beer-Lambert law)	14
(二) 比色法	14
十四、 勒沙特列原理 (Le Chatelier principle)	14
十五、 化學平衡相關實驗	14
(一) 硫氰化鐵變色實驗	14
(二) 二氧化氮雙聚反應實驗	14
(三) 氯化亞鈷實驗	15
(四) 硫氰化鐵比色法實驗	15

十六、 近似	15
------------------	----

第一節 化學動力學 (Chemical Kinetics)

一、 物的本性效應

常溫下：

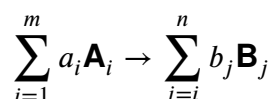
- 酸鹼中和（快， $10^{-7}s$ 內完成 99%）> 錯離子生成（快）> 沉澱（因需排入晶格）（快）> 氧化還原反應僅電子轉移者（中）> 氧化還原反應有斷鍵重組者（中）> 有機反應（慢，常需催化）> 燃燒反應（慢，常需催化，否則若不點火幾乎無反應）。
- 同類型反應，斷鍵重組愈多愈慢。
- 離子間反應 > 有自由基（半對 lp）的分子間反應 > 無自由基的分子間反應。
- 同類型反應，活性愈大愈快。

二、 速率定律式/方程式 (Rate equation) 與速率常數 (Rate constant)

速率定律式表示反應速率受反應物濃度或分壓的影響。

(一) 濃度速率定律式

對於勻相液態反應：



速率定律式：

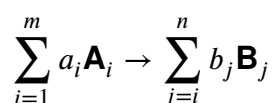
$$r = k_r \prod_{i=1}^m [\mathbf{A}_i]^{c_i}$$

其中：

- r ：反應速率，可用 $-\frac{d[\mathbf{A}_i]}{dt}$ 或 $\frac{d[\mathbf{B}_j]}{dt}$ 表示，其中 $i \in [1, m], j \in [1, n]$ 。
- $[\mathbf{A}_i]$ 為 \mathbf{A}_i 的體積莫耳濃度。
- c_i ：反應物 \mathbf{A}_i 的級/階數。
- $\sum_{i=1}^m c_i$ ：反應總級/階數。
- k_r ：速率常數。

(二) 分壓速率定律式

對於勻相氣態反應：



速率定律式：

$$r = k_r \prod_{i=1}^m P_{\mathbf{A}_i}^{c_i}$$

其中：

- r ：反應速率，可用 $\frac{dP_{A_i}}{dt}$ 或 $\frac{dP_{B_j}}{dt}$ 表示，其中 $i \in [1, m], j \in [1, n]$ 。
- P_{A_i} 為 A_i 的分壓。
- c_i ：反應物 A_i 的級/階數。
- $\sum_{i=1}^m c_i$ ：反應總級/階數。
- k_r ：速率常數。

(三) 特性與習慣

- 亦可在氣相-液相反應中，氣相者以分壓，液相者以濃度，計速率定律式，例如亨利定律 (Henry's law)。
- 若反應式為一步驟反應， A_i 的係數即其級數。
- 異相反應，與氣相或液相系統不同相者（通常為固體），其接觸面積可視為常數時，不放入速率定律式。
- 純物質的濃度為固定值，不放入速率定律式。如參與反應的溶劑若濃度可視為不變，則不放入速率定律式。
- 由速率常數的單位可推得反應總級數， x 級反應 k_r 之單位為 $M^{1-x}s^{-1}$ （對濃度）或 $atm^{1-x}s^{-1}$ （對分壓）。速率常數的單位有時省略不寫。
- r 取 $-A_p$ 對 t 微分者與取 $-A_q$ 對 t 微分者，其 k_r 之比值為 $\frac{a_p}{a_q}$ ； r 取 B_p 對 t 微分者與取 B_q 對 t 微分者，其 k_r 之比值為 $\frac{b_p}{b_q}$ 。
- 反應物本性、溫度、活化能、催化劑均會改變 k_r ；反應物濃度、分壓、反應熱則不會改變 k_r 。
- 以實驗可測得各反應物級數，接著可再以反應速率推得速率常數。
- 半生期 $t_{\frac{1}{2}}$ ：指濃度減半所需時間。

(四) 零至二級反應速率定律式函數形式與半生期

令只有一反應物濃度或分壓為 a ， $t = 0$ 時濃度或分壓為 a_0 ，速率 $r = -\frac{da}{dt}$ ，速率常數 k_r ：

反應級數	速率定律式微分方程形式	速率定律式函數形式	半生期
0	$r = k_r$	$a = a_0 - k_r t$	$\frac{a_0}{2k_r}$
1	$r = k_r a$	$a = a_0 \cdot e^{-k_r t}$	$-\frac{\ln(\frac{1}{2})}{k_r} \approx \frac{0.693}{k_r}$
2	$r = k_r a^2$	$a = \frac{a_0}{1 + a_0 \cdot k_r t}$	$\frac{1}{k_r a_0}$

三、 碘鐘/秒錶反應實驗

(一) 試劑

- A 試管： $\text{KIO}_3(\text{aq})$
- B 試管： $\text{NaHSO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{澱粉}$ （碘指示劑）

其中 NaHSO_3 可以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{NaHSO}_3(\text{aq})$ 配製。

(二) 反應

1. 兩試管液體同時倒入盛水燒杯。
2. 初期反應： $\text{IO}_3^-(\text{aq}) + 3 \text{HSO}_3^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{I}^-(\text{aq}) + 3 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 3 \text{H}^+(\text{aq})$ （慢）
3. 當 $\frac{[\text{IO}_3^-]}{[\text{HSO}_3^-]} > \frac{1}{3}$ 時，發生歸中反應（反自身氧化還原反應）： $5 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{IO}_3^-(\text{aq}) + 6 \text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow 3 \text{I}_2(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ （快）
4. 如果 HSO_3^- 若非限量試劑，會發生還原碘之反應： $\text{I}_2(\text{aq}) + \text{HSO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$ ，使碘無法累積，藍色無法產生。
5. 否則接著發生反應： $\text{I}_2 + \text{澱粉} \longrightarrow \text{藍色錯合物}$ （極快）。
6. 碘與澱粉的藍色錯合物在溫度超過 45°C 時不易存在。因為在正常溫度下，澱粉分子呈螺旋狀葡萄糖長鏈可以形成疏水空穴，使碘分子能夠嵌入其中，產生藍色。但當溫度升高到 45°C 以上時，澱粉螺旋結構會逐漸打開，不利於碘分子嵌入。

(三) 反應速率

令反應速率 $r = -\frac{d[\text{HSO}_3^-]}{dt}$ 。

- 同溫、同 $[\text{HSO}_3^-]$ 下， $r \propto [\text{IO}_3^-]$ ，即 IO_3^- 反應級數為一。
- 同 $[\text{HSO}_3^-]$ 、同 $[\text{IO}_3^-]$ 下， $r \propto \ln(\text{溫度})$ 。

四、 碰撞學說（Collision theory）

- 反應物粒子必須相互碰撞，才有可能發生反應。
- 能夠產生化學反應的碰撞稱為有效碰撞。
- 化學反應速率的快慢取決於有效碰撞的頻率高低。

(一) 有效碰撞的條件

- 低能：發生有效碰撞所需的最低動能，只有動能超過低限能的粒子才能發聲有效碰撞。該能量在反應中用於打斷鍵。必為正。阿瑞尼斯提出。
- 位向：碰撞位置與方向需碰撞到化學鍵生成與斷裂的位置，方能反應。

例如： $\text{O} \equiv \text{C} \rightarrow \leftarrow \text{O} - \text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \end{array}$ 不考慮有效位向：

$$\text{有效碰撞分率} = \frac{\text{超越低限能分子總數}}{\text{總分子數}} = \frac{\text{有效碰撞頻率}}{\text{總碰撞頻率}}$$

(二) 活化能

- 活化複合體 (Activated complex)：又稱活化錯合物。反應過程中，反應物彼此碰撞生成產物前，會先動能降低，位能增加，形成一高能量、極不穩定的過渡狀態 (Transition state)，即活化複合體，其原鍵結未完全破壞，新鍵結未完全形成，而後再降低位能，增加動能，轉變成產物或變回原來的反應物。其存在時間極短，不易偵測。波拉尼等提出。
- 活化能 E_a ：指反應物產生活化複合體所需的能量。量值與低限能相同，惟低限能係考慮反應物之動能，活化能係考慮活化複合體之位能。必為正。
- 正反應活化能 E_a ：活化複合體與反應物間的能量差。
- 逆反應活化能 E'_a ：活化複合體與生成物間的能量差。
- 影響因素：活化能受反應物本性及反應途徑影響。催化劑改變反應途徑，形成較低能量的活化複合體，使活化能降低。
- 不影響因素：活化能與反應途徑不受反應熱、溫度或反應物濃度影響。
- 意義：活化能愈大，能量障壁愈高，反應愈難發生，反應速率愈慢，速率常數 k_r 值愈小，反之亦然。
- 反應條件：超過低限能的粒子間發生適當位向之碰撞 (有效碰撞)，且克服活化能障礙。

(三) 反應熱 (Heat of reaction) 與赫斯定律 (Hess' law)

- 反應熱 $\Delta H = \text{反應活化能 } E_a - \text{逆反應活化能 } E'_a$
- 標準反應熱：1bar、25°C 測得的反應熱。
- 赫斯定律/反應熱加成定律：反應熱僅與反應物的種類與狀態有關，與反應途徑無關。
- 反應熱受溫度影響，但影響多不顯著，有時忽略不計。
- 標準莫耳生成熱 (Standard molar heat of formation) /標準莫耳生成焓 (Standard enthalpy of formation) ΔH_f ：由成分元素的最常見或最穩定狀態化合成一莫耳有興趣物質的反應熱。1bar、25°C 下，元素的最常見或最穩定狀態的標準莫耳生成熱訂為零，如石墨、斜方硫、氧氣、白磷。
- 莫耳燃燒熱 (molar heat of combustion) ΔH_c ：一莫耳有興趣物質與氧氣發生燃燒反應並完全燃燒所放出的熱，有興趣物質不可燃者定為零。必不為負。與氧反應非燃燒者，如 $2\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ ，生成物莫耳燃燒熱仍為零。
- 莫耳中和熱 (molar heat of neutralization)：酸鹼中和後產生鹽類和一莫耳水所放出的熱。強酸與強鹼中和之莫耳中和熱必為 56.7kJ/mol，若有一者為弱酸或弱鹼，則因解離常數與酸鹼度有關故莫耳中和熱必小於 56.7kJ/mol。

- 氧化還原反應，生成物莫耳生成熱減反應物莫耳生成熱等於反應物莫耳燃燒熱減去生成物莫耳燃燒熱。

(四) 催化劑

參與反應，後又釋放出來，不出現於全反應中之物質。

(五) 中間產物

於反應過程中，先被釋放出來，而後又參與反應，不出現於全反應中的物質。

五、 反應機構 (Reaction mechanism)

- 目的：解決碰撞學說與反應速率定律式的矛盾，碰撞學說無法解釋為何部分反應物的濃度對反應速率沒有影響。
- 定義：反應式不是單一步驟完成，而是由一系列連續而不能再解構的基本/基元反應所構成。

(一) 基本/基元反應 (Elementary reaction)

- 基本反應中，反應物係數及其級數。如 $aA + bB \longrightarrow cC + dD$ 之基本反應步驟，其速率定律式即 $r = k_r[A]^a[B]^b$ 。
- 基本反應步驟為一步驟反應，無法再分解成更簡單的步驟。通常為一級或二級。

(二) 條件

一個合理的反應機構須符合：

- 所有基本步驟相加會得到該反應的反應式。
- 由反應機構推導出的反應速率定律應與實驗結果一致。

(三) 速率決定步驟 (Rate-determining step, RDS) / 瓶頸反應

指一個反應機構中速率最慢的基本反應步驟，即正向活化能最大者，其決定了整個反應的速率，其速率定律式即全反應之速率定律式。

以臭氧在NO 催化下反應為例，其反應機構為：

1. $O_3(g) + NO(g) \longrightarrow O_2(g) + NO_2(g)$ (快)
2. $NO_2(g) \longrightarrow NO(g) + O(g)$ (慢)
3. $O_3(g) + O(g) \longrightarrow 2 O_2(g)$ (快)

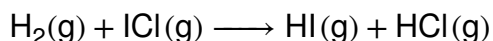
全反應： $2 O_3(g) \longrightarrow 3 O_2(g)$

- 此時速率決定步驟為第二步。
- NO 為催化劑。
- NO_2 為中間產物。

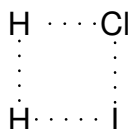
(四) 舉例

以 $\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{ICl}(\text{g}) \longrightarrow \text{I}_2(\text{g}) + 2 \text{HCl}(\text{g})$ 為例，其反應機構如下：

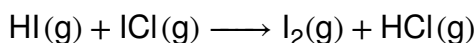
第一步驟：



- 反應速率： $r_1 = k_{r1}[\text{H}_2][\text{ICl}]$
- 活化能較大，反應速率較慢。
- 產生中間產物：HI。
- 活化複合體：



第二步驟：



- 反應速率： $r_2 = k_{r2}[\text{HI}][\text{ICl}]$
- 活化能較小，反應速率較快。
- 故速率決定步驟為第一步驟，全反應之反應速率定律式同之，即 $r = k_{r1}[\text{H}_2][\text{ICl}]$ 。

六、接觸面積效應

(一) 異相反應

異相反應，與主要氣相或液相系統不同相者，無濃度或分壓，而以接觸面積影響反應。接觸面積得視為常數時，故不放入速率定律式與平衡常數。一般而言接觸面積可視為常數。例如液相與氣相、不互溶的液相與液相、液相與固相、氣相與固相等。

(二) 反應速率比較

- 均（勻）相 > 非均（勻）相
- 勻相： $r = k_r[\text{反應物}]^m$
- 非勻相： $r = k_r[\text{反應物}]^m \cdot \text{接觸面積}$
- 非勻相者，若增加接觸面積，碰撞次數愈多，可加快反應速率，但不會增加產率。有固體的非勻相反應之反應速率可視為與固體反應物表面積成正比。
- 水溶液中 > 氣相 > 固相

(三) 增加接觸面積的方法

- 攪拌（同時增加有效碰撞）。
- 將固體研磨成更小顆粒。

七、 溫度效應

(一) 速率常數作為溫度的函數

溫度增加，所有反應之速率均增加，吸熱反應平衡狀態右移，放熱反應平衡狀態左移。

令反應速率常數 k_r ，頻率因子 A ，絕對溫度 T ，理想氣體常數 R ，活化能 E ：

$$k_r = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

(二) 有效碰撞分率增加

超過低限能的反應物粒子增加，有效碰撞分率增加，是溫度效應的主要原因。

令波茲曼常數 k_B ， $a = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$ ，粒子速率 v ，反應物粒子質量 m ， $u = \sqrt{\frac{2E}{m}}$ ：

超過低限能的粒子比例

$$\begin{aligned} &= \int_u^\infty \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{v^2}{a^3} e^{-\frac{v^2}{2a^2}} dv \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{u}{a} e^{-\frac{u^2}{2a^2}} + 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{u}{\sqrt{2}a}\right) \\ &= \sqrt{\frac{4E}{k_B T \pi}} e^{-\frac{2E}{k_B T}} + 1 - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{E}{k_B T}}\right) \end{aligned}$$

(三) 總碰撞頻率增加

動能增加，總碰撞頻率增加，是溫度效應的次要原因。

令方均根速率 v_{rms} ：

$$\frac{1}{2} m v_{rms}^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

(四) 近似

活化能 50 kJ mol^{-1} 的反應，溫度改變 ΔT ，反應速率自 r_1 變為 r_2 ，則：

$$\frac{r_2}{r_1} \approx 2^{\frac{\Delta T}{10}}$$

八、 催化劑 (Catalyst)

催化劑，又稱觸媒，參與反應，改變反應途徑與活化複合體，使活化能降低或增加，故使正逆反應速率等量增加或減少。

(一) 原理

改變反應機構（反應途徑），使正、逆反應活化能等量降低，使正、逆反應速率均等倍增加，縮短達到平衡的時間。不因此改變平衡狀態與平衡常數或反應自發與否。

(二) 均相催化

增加催化劑濃度（接觸面積）與其與反應物間的碰撞頻率，反應速率加快較多。但不易回收。

(三) 非均相催化

催化發生在兩相接觸面。所以固態非均相催化劑多製成多孔結構或粉末。

(四) 酵素/酶

指生物體中的催化劑，通常由蛋白質組成，具有催化能力部分為活性中心。因生物體多不耐高溫，故常以催化劑提升反應速率。

- 專一性：酵素對受質具高度專一性。
- 受限於溫度與酸鹼性：常見為 25°C-45°C、pH 值 6-8 活性較佳。胃蛋白酶 pH 約 2，胰蛋白酶 pH 約 8.5。

九、 舉例、例外與相關

- 錯離子生成： $\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \longrightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
- 沉澱： $\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{BaSO}_4(\text{s})$
- 氧化還原反應少斷鍵重組： $5 \text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^{-}(\text{aq}) + 8 \text{H}^{+}(\text{aq}) \longrightarrow 5 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- 氧化還原反應多斷鍵重組： $5 \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{MnO}_4^{-}(\text{aq}) + 16 \text{H}^{+}(\text{aq}) \longrightarrow 10 \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- 鹵素活性： $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$
- 鹵素反應速率： $\text{H}_2 + \text{F}_2 > \text{H}_2 + \text{Cl}_2 > \text{H}_2 + \text{Br}_2 > \text{H}_2 + \text{I}_2$
- 鹵素鍵能： $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{F}_2 > \text{I}_2$
- 鹵素 IE、EN： $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$
- 鹵素 EA： $\text{Cl} > \text{F} > \text{Br} > \text{I}$
- 例外快（不用加熱）： $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \longrightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- 白色煙霧狀，數秒： $\text{NH}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$
- 有自由基，紅棕色，約 7-8 秒： $2 \text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{NO}_2$
- 活性大，在暗處亦快： $\text{H}_2 + \text{F}_2 \longrightarrow 2 \text{HF}$
- 活性大，照光處極快： $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{HCl}$

- 白磷易自燃，須存放在水中： $\text{P}_4 + 5 \text{O}_2 \longrightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}$
- 反應速率因斷鍵重組多寡： $\text{CH}_4 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \text{HBr} > \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$
- 勻相催化劑： $2 \text{O}_3(\text{g}) \xrightarrow{\text{Cl}_2 \text{ or } \text{NO}} 3 \text{O}_2(\text{g})$
- 非勻相催化劑：汽車排氣管觸媒轉化器以鉑、銨、鈀等貴金屬催化將 CO 、 NO_x 、 C_xH_y 轉化為 N_2 、 H_2O 、 CO_2 。
- 非勻相催化劑： $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \xrightarrow{\text{MnO}_2(\text{s})} 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
- 非勻相催化劑：哈柏法（Haber process）製氨： $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons{\text{Fe, K}_2\text{O, Al}_2\text{O}_3, 200 \text{ atm, } 400-500^\circ\text{C}} 2 \text{NH}_3(\text{g}) + 92.4 \text{ kJ}$ 。

十、 影響反應速率的因素比較

影響因素	濃度或分壓增加	溫度升高	加入催化劑
改變反應自發與否	可能改變	可能改變	不變
活化能（低限能）	不變	不變	正逆反應等量變小
反應熱	不變	改變但多不顯著	不變
總碰撞頻率	可能變大	變大	不變
有效碰撞頻率	可能變大	變大	正逆反應等倍變大
有效碰撞分率	不變	變大	正逆反應等倍變大
速率常數 k_r	不變	變大	正逆反應等倍變大
產率	可能改變	可能改變	不變

十一、 化學平衡（Chemical equilibrium）

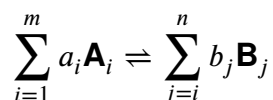
（一）化學平衡與平衡常數（Equilibrium constant）

- 不可逆反應：只能單向發生的反應，平衡常數極大的反應常視為不可逆反應。
- 可逆反應：可以雙向發生的反應。
- 化學平衡：指可逆反應的正逆反應速率相等的狀態，此時反應物和生成物濃度、分壓、莫耳數、顏色等巨觀性質不再改變，呈現動態平衡。僅因一側物質消耗殆盡而使濃度或分壓不變不代表其處於平衡狀態。
- 反應速率：定溫定容下，從正反應較快到平衡狀態的過程中，正反應速率降低，逆反應速率升高，反之亦然。
- 對應：平衡狀態是初始狀態的函數。定溫定容下，若兩初始狀態依反應式全部反應到同一側後的各物質數量相同，則該二初始狀態之平衡狀態相同。
- 平衡常數 K ：由伯特洛（Berthelot）發現其性質，由古伯格（Guldberg）和瓦格（Waage）於1893年提出與發展，可逆反應，所有溫度相同的平衡狀態之平衡常數相同，即同一反應之平

平衡常數是溫度的函數。平衡常數表達式中之濃度或分壓等狀態函數係指平衡狀態。

(二) 濃度平衡常數 (Equilibrium constant for concentration)

對於平衡狀態時的勻相液態可逆反應：



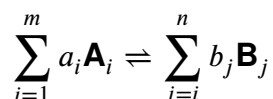
濃度平衡常數 K_c ：

$$K_c = \frac{\prod_{j=1}^n [\mathbf{B}_j]^{b_j}}{\prod_{i=1}^m [\mathbf{A}_i]^{a_i}}$$

正反應為解離時，亦稱解離平衡常數或解離常數 (Dissociation constant) K_h 或 K_D 。解離 (Dissociation) 指分解，而不限於電解質 (Electrolyte) 解離成離子。

(三) 分壓/壓力平衡常數 (Equilibrium constant for (partial) pressure)

對於平衡狀態時的勻相氣態可逆反應：



分壓平衡常數 K_p ：

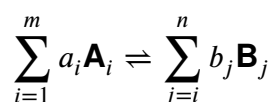
$$K_p = \frac{\prod_{j=1}^n P_{\mathbf{B}_j}^{b_j}}{\prod_{i=1}^m P_{\mathbf{A}_i}^{a_i}}$$

(四) 平衡常數的特性與習慣

- 亦可在氣相-液相反應中，氣相者以分壓，液相者以濃度，計平衡常數。
- 異相反應，與氣相或液相系統不同相者（通常為固體），其接觸面積可視為常數時，不放入平衡常數。
- 純物質的濃度為固定值，不放入平衡常數。如參與反應的溶劑若濃度可視為不變，則不放入平衡常數。
- 反應式逆寫，平衡常數變為原平衡常數之倒數；反應式乘以 n 倍，平衡常數變為原平衡常數之 n 次方；反應式相加，平衡常數相乘。
- 平衡常數的單位有時省略不寫。

(五) 濃度平衡常數與分壓平衡常數的關係

對於平衡狀態時的勻相液態或氣態可逆反應：



$$K_p = K_c (RT)^{\sum_{j=1}^n b_j - \sum_{i=1}^m a_i}$$

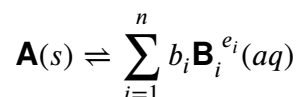
(六) 反應商 (Reaction quotient)

反應商 Q 之定義式與平衡常數 K 相同，惟在反應的任意狀態定義。

- $Q < K \iff$ 正反應速率大於逆反應速率，反應向右進行。
- $Q = K \iff$ 正反應速率等於逆反應速率，反應處於平衡狀態。
- $Q > K \iff$ 正反應速率小於逆反應速率，反應向左進行。

(七) 溶解度積常數 (Solubility product constant) / 溶解度積 (Solubility product)

對於平衡狀態時的勻相液態可逆反應：



溶解度積常數：

$$K_{sp} = \prod_{i=1}^n [\mathbf{B}_i^{e_i}]^{b_i}$$

是一種解離平衡常數。

(八) 離子積 (Ion product)

即當溶解度積常數定義式中各物質皆為離子時，以該溶解度積常數為平衡常數的反應商。

- $Q < K \iff$ 溶液未飽和。
- $Q = K \iff$ 溶液恰飽和。
- $Q > K \iff$ 溶液過飽和。

(九) 解離度 (Degree of dissociation)

解離度 α 指：

$$\alpha = \frac{\text{平衡時解離的莫耳數}}{\text{假設全部未解離時的莫耳數}}$$

常以解離百分率 (Percent dissociation) 表示。

例如水：

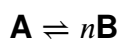
$$\alpha = \frac{\text{平衡時的}[\text{H}^+]}{\text{假設全部未解離時的}[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\text{平衡時的}[\text{OH}^-]}{\text{假設全部未解離時的}[\text{H}_2\text{O}]}$$

四氧化二氮 (假設僅四氧化二氮與二氧化氮存在，不考慮二氧化氮與一氧化氮平衡)：

$$\alpha = \frac{\text{平衡時的}p_{\text{NO}_2}}{2\text{假設全部未解離時的}p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

(十) 解離度與解離常數關係

對於平衡狀態時的可逆反應：



平衡常數（下設為濃度，分壓則逕替換之）：

$$K_c = \frac{[\mathbf{B}]^n}{[\mathbf{A}]}$$

令解離度為 α ，假設全部均未解離時的 $[\mathbf{A}]$ 為 Z 。

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{\left(\frac{\alpha Z}{n}\right)^n}{(1-\alpha)Z} \\ &= \frac{\alpha^n Z^{n-1}}{n^n(1-\alpha)} \end{aligned}$$

(十一) 解離平衡常數與溶解度的關係

同型鹽類，無同離子效應等，解離平衡常數 K_h ，溶解度（水） s ，解離時共 m 個產物，係數依序為 n_i 。

$$K_h = s^{\sum_{i=1}^m n_i} \prod_{i=1}^m n_i^{n_i}$$

(十二) 同離子效應 (Common ion effect)

指有相同種類離子在溶液中時，溶解時會出現該種離子之物質溶解度降低，如氯化銀在硝酸銀或氯化鈉溶液中溶解度降低。

(十三) 常見反應的平衡常數

反應	平衡常數	攝氏度
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$	$K_p = 50$ $K_c = 50$	448
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$	$\frac{K_p}{RT} = 0.87$ $K_c = 0.87$	25
$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$	$K_p(RT)^2 = 5.0 \times 10^3$ $K_c = 5.0 \times 10^3$	25
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	$K_c = 1.0 \times 10^{-14}$ $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-14}$	25
$\text{AgI}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$	$K_c = 8.3 \times 10^{-17}$ $K_{sp} = 8.3 \times 10^{-17}$	25

十二、 質量作用定律 (Law of mass action)

由古伯格和瓦格提出。指出：

1. 基元反應之速率常數為生成物濃度或分壓之係數次方之積除以反應物濃度或分壓之係數次方之積。

2. 可逆基元反應之平衡常數為正反應速率常數除以逆反應速率常數。

第二者之證明：

Proof. 令一級數同係數之可逆基元反應，各反應物濃度或分壓的其係數次方之積對時間的函數 $\mathbf{A}(t)$ ，各生成物濃度或分壓的其係數次方之積對時間的函數 $\mathbf{B}(t)$ 。已知以 $-\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ 為速率的正反應速率常數 j 、以 $\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ 為速率的逆反應速率常數 k ，故：

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = k\mathbf{B} - j\mathbf{A}$$

令：

$$\mathbf{A}(0) = a$$

$$\mathbf{B}(0) = b$$

依據質量守恆定律：

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} = a + b$$

試求 $\mathbf{A}(t)$ 、 $\mathbf{B}(t)$ 和平衡常數 K 。

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = -(j+k)\mathbf{A} + k(a+b)$$

Let $\mathbf{A} = ce^{-(j+k)t} + d$, where c and d are constants.

$$-c(j+k)e^{-(j+k)t} = -c(j+k)e^{-(j+k)t} - d(j+k) + k(a+b)$$

$$d = \frac{k(a+b)}{j+k}$$

$$c + d = a$$

$$c = \frac{ja - kb}{j+k}$$

$$\mathbf{A} = \frac{ja - kb}{j+k}e^{-(j+k)t} + \frac{k(a+b)}{j+k}$$

$$\mathbf{B} = a + b - \mathbf{A} = -\frac{ja - kb}{j+k}e^{-(j+k)t} + \frac{j(a+b)}{j+k}$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{A} = \frac{k(a+b)}{j+k}$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{B} = \frac{j(a+b)}{j+k}$$

$$K = \frac{\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{B}}{\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{A}} = \frac{j}{k}$$

□

十三、 比爾-朗伯定律 (Beer-Lambert law) 與比色法

(一) 比爾-朗伯定律 (Beer-Lambert law)

一束單色光照射於一均勻非散射的吸光介質表面，在通過一定厚度的介質後，由於介質吸收了一部分光能，透射光的強度就要減弱。吸收介質的濃度愈大、介質的厚度愈大，則光強度的減弱愈顯著，其關係為：

$$A = -\log_{10} \frac{I_t}{I_0} = \log_{10} \frac{1}{\mathcal{T}} = \mathcal{K} \cdot l \cdot c$$

其中：

- A : 吸光度
- I_0 : 入射光的光度 (cd)
- I_t : 透射光的光度 (cd)
- \mathcal{T} : 透射比/透光度
- \mathcal{K} : 吸收係數 (c 之單位 $^{-1} \cdot l$ 之單位 $^{-1}$)
- l : 吸收介質的厚度 (m 或 cm)
- c : 吸收介質的濃度 (g/L 或 mol/L)

(二) 比色法

利用比爾-朗伯定律得知平衡常數的方法。根據朗伯-比爾定律，於兩同樣口徑比色管（平底試管）加入不同濃度的相同溶液，光自容器底部向上照射，兩溶液透光度相同時，溶液濃度與管內溶液高度成反比。

十四、 勒沙特列原理 (Le Chatelier principle)

化學平衡達成後，若改變物系中的某些因素，如濃度、壓力或溫度，往往會破壞平衡狀態，此時反應就會朝向試圖抵銷造成平衡狀態破壞的改變的方向移動。

- 對於濃度和壓力，可以平衡常數求出。
- 對於溫度，放熱反應溫度升高時平衡常數變小，吸熱反應溫度升高時平衡常數變大。
- 加入催化劑，正逆反應速率等量增加或減少，故平衡常數不變。

十五、 化學平衡相關實驗

(一) 硫氰化鐵變色實驗

一燒杯中存在可逆反應 $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}$ ，加入硝酸鐵則平衡向右，血紅色變深；加入氫氧化鈉則因為產生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉澱故平衡向左，血紅色變淺，接近黃色。

(二) 二氧化氮雙聚反應實驗

可逆放熱反應 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ ，其中 NO_2 為紅棕色， N_2O_4 為無色。以有活塞之注射筒盛之，壓力加大，反應向右，分壓均增加，顏色變深；壓力減小，反應向左，分壓均減少，顏

色變淺；溫度降低，反應向右，顏色變淺；溫度升高，反應向左，顏色變深。玻璃大試管中放濃硝酸加銅片或銅線，上雙孔橡皮塞兩孔各接玻璃彎管上各接橡皮管，一接漏斗窄端，或接一雙孔橡皮塞試管再以另一孔之橡皮管接漏斗窄端，並將漏斗寬端（以增加接觸面積）倒置於裝有 1M NaOH 的燒杯中，另一接至注射筒細端，各接口均應密閉。銅加濃硝酸係為發生 $\text{Cu(s)} + 4\text{HNO}_3(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu(NO}_3)_2(\text{aq}) + 2\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O(l)}$ 反應。NaOH 係為以酸鹼中和吸收益處的 NO_2 ，反應 $2\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{NaOH(aq)} \longrightarrow \text{NaNO}_2(\text{aq}) + \text{NaNO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)}$ 。漏斗可增加氣體與 NaOH 的接觸面積。靜置一陣子後，以兩注射筒分別吸取大試管中的紅棕色二氧化氮氣體，立即用有凹槽之橡皮塞塞住管口。另以同法取等量空氣於另一注射筒為溫度對照組。取二氧化氮注射筒之一為顏色對照組，不壓縮。另一二氧化氮與空氣注射筒施以壓力壓至相同高度，觀察 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 反應之顏色與測量溫度，反應中前者為紅棕色，後者無色，且正反應放熱。

(三) 氯化亞鈷實驗

可逆吸熱反應 $\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{2+}(\text{aq}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CoCl}_4^{2-}(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O(l)}$ ，其中 $\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{2+}(\text{aq})$ 為粉紅色， $\text{CoCl}_4^{2-}(\text{aq})$ 為藍色。取 0.25M 氯化亞鈷溶液 25 毫升，加 2 毫升之一試管，呈粉紅色；又加 2 毫升之另一試管，又加 10 克無水氯化鈣於之，變藍色；又加 2 毫升之第三試管，又加 2 克無水氯化鈣於之，變紫色。配置同第三試管之試管五，一又加無水氯化鈣於之，變藍；二加熱，變藍；三泡冰水浴，變粉紅；四加水，變粉紅；五加硝酸銀溶液，產生白色 AgCl 沉澱，變藍。

(四) 硫氰化鐵比色法實驗

以反應 $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}$ 做實驗，其中三價鐵為淡黃褐色，硫氰根透明無色，硫氰化鐵為血紅色，以血紅色判斷。鐵用硝酸鐵溶液，可避免 Fe(OH)_3 沉澱；硫氰根用硫氰化鉀溶液。溶液均以安全吸球與分度吸量管加之比色管盛之，比色管為平底底部透光試管，用時外包黑紙。配置已知濃度之硫氰化鐵稱標準液，其配置以當三價鐵濃度遠大於或遠小於硫氰化鐵時視為較小者完全反應耗盡。光源由下入，比色法燈具為佳，自上觀察，以滴管調整標準液高的使其與待測液之血紅色光度相同，知待測液濃度，而可計算平衡常數。

十六、 近似

一般而言：

- 平衡常數 $\gg 10^5$ 可視為不可逆向右。
- 平衡常數 $\ll 10^{-5}$ 可視為不可逆向左。
- 量級差 3（亦有言差 5）以上之數相加減，小者可視為 0。