

物質科學_化學篇(下)

第六章 化學反應速率

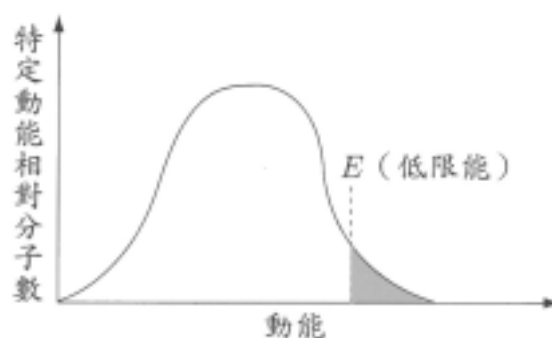
6-1 碰撞學說

1. 內容：

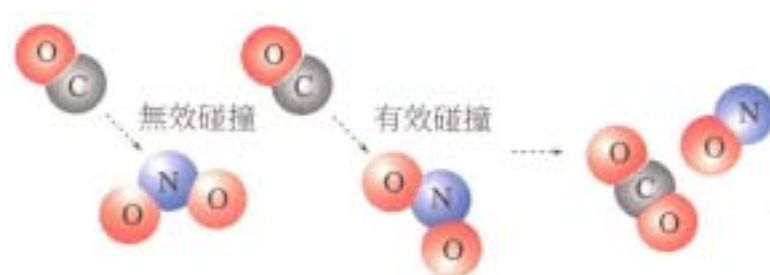
- (1) 化學反應的發生必須反應的粒子互相接近並發生碰撞才能發生反應, 這種理論稱為碰撞學說。
- (2) 碰撞不一定能產生化學反應, 只有極少數的碰撞引起反應, 大部分的碰撞只是反應粒子間的互相碰撞, 但並未引起反應即分開。
- (3) 能引起反應的碰撞情形稱為有效碰撞。

2. 有效碰撞的條件

- (1) 碰撞之粒子必須具有足夠的能量：粒子的動能必須超過低限能, 在一定溫度下, 粒子具有一定的平均動能, 但個別粒子的動能並不相等, 而是從低能至高能呈曲線分布(如圖), 其中只有分布於低限能右邊的粒子才具有足夠的能量, 產生有效碰撞。



- (2) 碰撞時粒子必須具有適當的位向： 例如： $CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$



3. 無效碰撞：反應粒子碰撞時，因能量不足或是位向不適當，即使碰撞次數再多，也不能引起化學反應，這樣的碰撞稱為無效碰撞。

例如： $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$

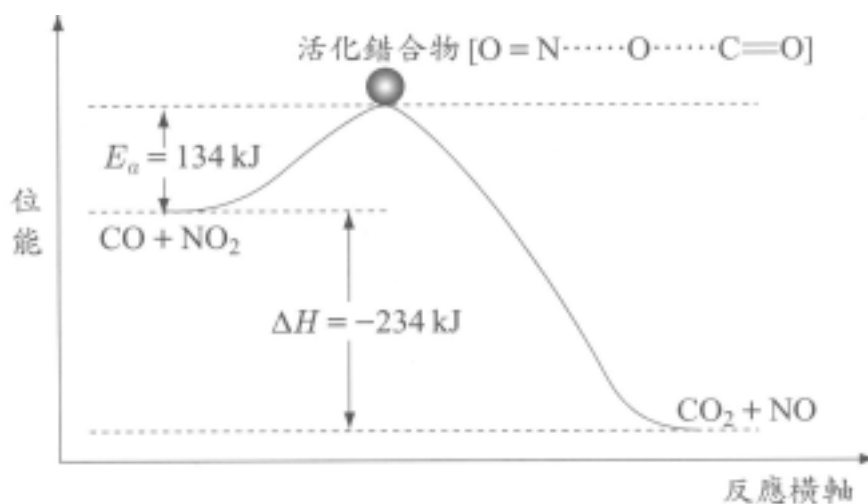


4. 碰撞的發生以二分子的碰撞的機率最大，三分子同時碰撞的機率不高，大於三分子的反應，極為罕見。

6-2 過渡狀態學說

1. 活化錯合物(activated complex)的意義

反應物粒子具足夠的動能且碰撞時位向適當，互相碰撞時，彼此有短暫的結合，形成一個複雜且能量極高、化學非常不穩定的過渡粒子，此粒子稱為活化錯合物(活化複體)。例如： $CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$



2. 活化錯合物的性質

(1) 新的化學鍵部分形成、舊的化學鍵部分破壞的過渡狀態。

(2) 只能暫時存在，可能轉變成生成物，也可能轉變回反應物。

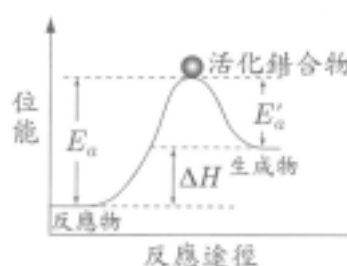
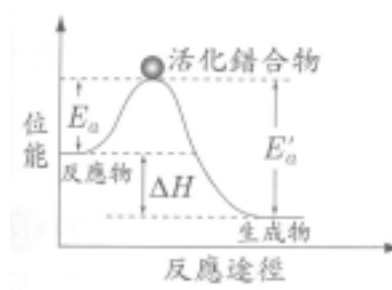
3. 活化能(activated energy)

(1) 活化能(E_a)：反應粒子生成活化錯合物所需的能量。

(2) 正活化能(E_a)=活化錯合物的位能 - 反應物的位能

(3) 逆活化能(E'_a)=活化錯合物的位能 - 生成物的位能

(4) 反應熱(ΔH)=生成物的位能 - 反應物的位能 = $E_a - E'_a$



4. 活化能的性質

(1) 活化能的大小隨反應物的種類而異，與溫度(溫差不大時)、濃度及反應熱大小無關。

(2) 活化能高者，反應速率慢；活化能低者，反應速率快。

(3) 化學反應的活化能必大於零，但放射性元素衰變時的活化能為零，即不需要能量也可產生衰變反應。

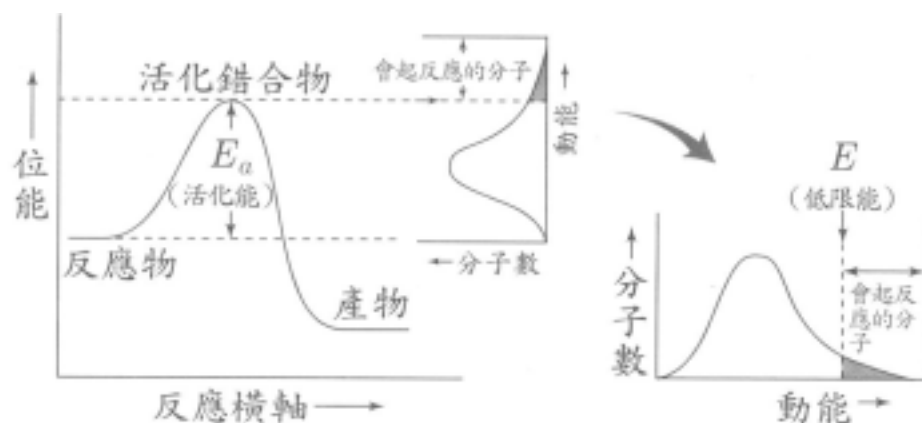
(4) 活化能與反應途徑有關，反應途徑改變時，正逆方向的活化能同時改變，使正逆方向的反應速率同時改變，但反應熱(ΔH)不變，故反應熱不能影響反應速率。

5. 活化能與低限能的關係

(1) 低限能：反應粒子發生有效碰撞所需的最小動能稱為低限能。

(2) 活化能與低限能的能量相等但意義不同，活化能為位能，而低限能為動能。

(3) 兩者關係如下圖：



6-3 反應速率

1. 反應速率的定義

(1) 在化學反應系中，單位時間內反應物的消耗或生成物的生成變化量(ΔC)。

(2) 反應速率 $r = \frac{\text{反應物消耗量}}{\text{時間間隔}} = -\frac{\Delta C}{\Delta t}$ ，或寫成

$$\text{反應速率 } r = \frac{\text{生成物生成量}}{\text{時間間隔}} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

2. 反應係數與反應速率之關係

舉例：化學反應 $aA + bB \rightarrow cC + dD$ 中，

$$r_A = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}, \quad r_B = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t}, \quad r_C = \frac{\Delta[C]}{\Delta t}, \quad r_D = \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

由反應式中可知反應掉 $a \text{ mol } A$ 的同時，會用去 $b \text{ mol } B$ ，而產生 $c \text{ mol } C$ 及

$d \text{ mol } D$ ，即 $r_A : r_B : r_C : r_D = a : b : c : d$

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

3. 反應速率的單位

(1) 固相： mol/t 或 g/t

(2) 液相： M/t

(3) 氣相： M/t 或 atm/t 或 $mmHg/t$

依反應速率的快慢而選
定不同的時間單位，可
用秒、分、時、...

4. 反應速率的測量方法

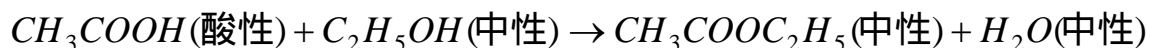
(1) 壓力法：反應系中氣體莫耳數產生變化時(即 $\Delta n \neq 0$)，則可測定定容下之壓力變化。例如： $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ 。

(2) 體積法：反應系中氣體莫耳數產生變化時(即 $\Delta n \neq 0$)，則可測定定壓下之體積變化。例如： $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ 。

(3) 比色法：反應系中，若反應前後顏色產生改變，則可利用比色法測定反應速率。例如 $Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow FeSCN^{2+}$ (血紅色)； $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$ (紅棕色)

(4) 重量法：反應時若有沉澱生成，則利用測量沉澱量的增加來測定反應速率。例如 $AgNO_{3(aq)} + NaCl_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)} + NaNO_{3(aq)}$

(5) pH 值法：反應時若有酸鹼變化，則可測 pH 值之變化量，做為反應速率之表示。例如：



(6) 導電度法：反應前後，導電度有明顯變化者。例如



6-4 影響反應速率的因素

1. 反應速率受下列因素影響：反應物的本質、反應物的濃度、非均相反應中固體顆粒的大小、溫度、催化劑、溶劑的種類、光。

2. 反應物的本質與反應速率的關係

- (1) 反應中若須破壞原有的化學鍵再生成新的化學鍵時，則反應速率較慢，若無涉及鍵的破壞，則反應速率較快。尤其以不需要電子轉移的反應最快，如中和反應及沉澱反應。

(2) 常見的反應速率較快的反應類型

反應類型	實例
酸鹼中和	$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$
離子沉澱	$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl_{(s)} \downarrow$ (因離子須排入結晶格子內才能生成沉澱，故速率比中和反應慢)
錯離子形成	$Cu^{2+} + 4NH_{3(aq)} \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}(aq)$
氧化還原	$Cr^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Cr^{3+} + Fe^{2+}$ $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$
其他	$P_{4(s)} + 5O_{2(g)} \rightarrow P_4O_{10(s)}$ $HCl_{(g)} + NH_{3(g)} \rightarrow NH_4Cl_{(s)}$ $CaCO_{3(s)} + 2HCl_{(aq)} \rightarrow CaCl_{2(aq)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$ $NO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow NO_{2(g)}$ $H_{2(g)} + F_{2(g)} \rightarrow 2HF_{(g)}$

(3) 速率慢的反應類型

反應類型	實例
有機反應	$CH_3COOH + C_2H_5OH \xrightarrow{\text{酯化}} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$
室溫下燃燒	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ (無反應，除非點火) $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ (無反應，除非點火) $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$ (無反應，除非點火) $C_6H_{12}O_{6(s)} + 6O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$ (無反應，除非點火)
其他	$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightarrow 2HI_{(g)}$ (慢得看不出變化) 鹵素與 H_2 之反應速率 $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$

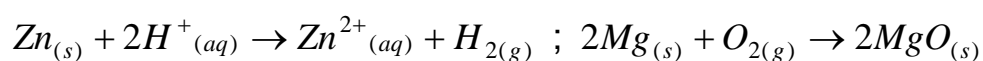
(4) 判斷通則：酸鹼中和>離子沉澱>錯離子形成>未破壞鍵之氧化還原>破壞鍵之氧化還原>有機反應>室溫下須點火之燃燒反應。

3. 均相反應之濃度與反應速率的關係

- (1) 化學反應發生於單一相中的稱為均相反應，常指氣態或液態。
- (2) 均相反應中依碰撞學說所說，反應物濃度愈高，總碰撞次數增多，因此有效碰撞的機會愈多，故速率愈快。
- (3) 再加入反應物、減少溶劑的量及縮小容器的體積皆可增加均相反應的速率。

4. 非均相反應接觸面積與反應速率的關係

- (1) 化學反應發生於兩個以上的相中的稱為非均相反應，例如

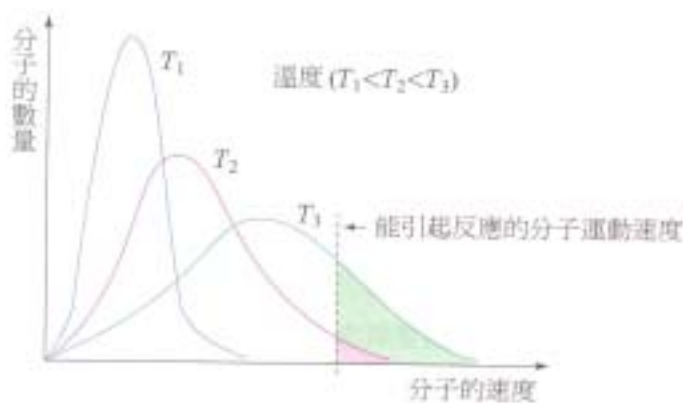


- (2) 非均相反應發生於相之界面上，須接觸才能產生反應，故增加接觸面積可增加反應速率

(3) 增加接觸面積的方法

(a) 將固體再分割為更小的顆粒，以正方體固體為例，若邊長分割成為原來

$\frac{1}{n}$ 之小正方體，則總表面積增為原來之 n 倍，反應速率增為原來 n 倍。



$$\therefore E_K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT$$

$$\therefore v = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$\therefore T$ 升高 \Rightarrow 粒子動能增加
 \Rightarrow 運動速率增加

(b) 攪拌：例如將熄的炭火經攪動可增加與氧的接觸面，燃燒將可更旺盛。

5. 溫度與反應速率的關係

(1) 溫度升高，反應速率增加的原因

(a) 能量因素(主因)：溫度升高，分子平均動能增加，具有高動能的分子數增加(動能分布曲線右移)，超過低限能的分子數增加，造成有效的碰撞頻率增加，反應速率增大。如下圖

(b) 碰撞頻率因素(次因)：溫度升高，分子平均運動速率增加，碰撞頻率增大，有效碰撞粒子數增多，故反應速率增大。

(2) 溫度升高，不論是吸熱或是放熱反應，其反應速率均會增加。

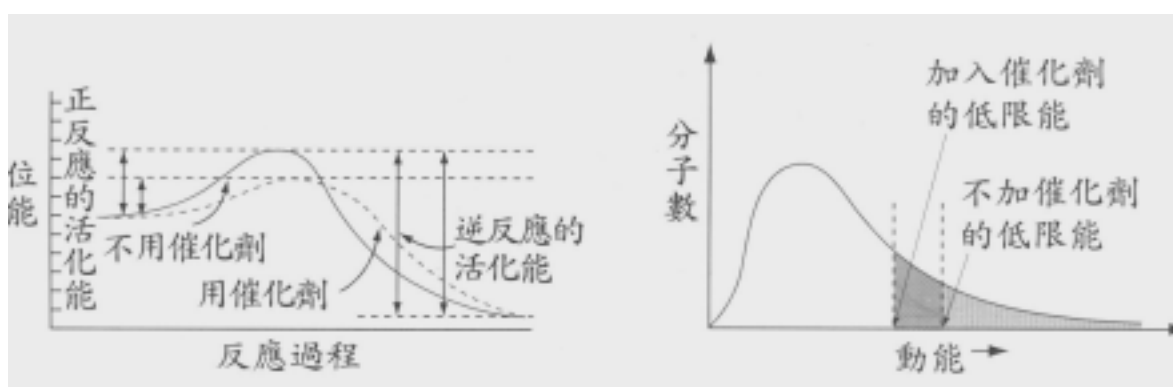
(a) 一般反應在常溫時，溫度每升高 10°C ，反應速率約增為 2 倍。

$$(b) \frac{r_2}{r_1} = 2^{\frac{\Delta t}{10}} = 2^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \text{。}$$

(c) 例外：雞蛋中的蛋白遇熱，每升高 10°C ，反應速率約增為 50 倍。

6. 催化劑與反應速率的關係

- (1) 催化劑(觸媒)的定義：添加於反應物中能改變化學反應速率，在反應過程中雖有參與但反應後本身性質及量都不改變的物質。
- (2) 加入催化劑可改變反應途徑，使反應依較低活化能的途徑進行，亦即使反應低限能降低，使超過最低能量要求的粒子增加，反應速率自然增加。
- (3) 催化劑對正逆反應皆等量相等，故正、逆活化能皆降低。

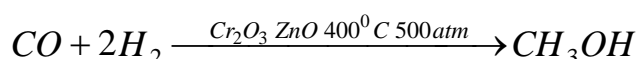
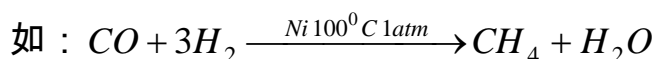


(4) 催化劑的特性

- (a) 參與反應但無消耗，故在化學計量上質量不變。
- (b) 加催化劑時，正逆雙方活化能降低量相同，因此催化劑對正逆反應皆等量加速，如此可日加速達到平衡，但不能改變平衡位置，也不能增加生成物的產率。
- (c) 加催化劑時，不改變反應物與生成物的熱含量，故催化劑不改變反應熱。
- (d) 催化劑必須參與反應才能催化，而於反應後再生成回復，故只要少許的催化劑就可以達成催化的目的。但催化劑濃度愈大或接觸面積愈大，催化的效果愈好。

(e) 催化劑的催化作用具有專一性，即某種催化劑只可催化某種反應，但對其他反應可能毫無影響。

(f) 相同的反應物若可進行多樣的反應，則使用不同的催化劑及溫壓可產生不同的主產物。



(g) 自催化反應：如 $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 10\text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$ ，

其中產物 Mn^{2+} 具有催化作用，恰可以催化反應物加速反應，此類反應稱為自催化反應。

7. 加催化劑與溫度升高的效應比較

因素	分子動能分布曲線	活化能(低限能)	高能量粒子數	有效碰撞頻率
溫度升高	向右移	不變	增加	增加
加入催化劑	不移動	降低	不變	增加

6-5 反應速率定律

1. 速率定律式的意義

(1) 反應物粒子間需有效碰撞才能發生反應，故反應物濃度愈高，則發生有效碰撞的機會就愈多，反應速率就愈快。

(2) 反應速率與反應物濃度的定量關係稱為速率定律式。

2. 表示法：設反應為 $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$ ，則反應速率定律式可寫成

$r = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n$ ，其中 $[\text{A}]$, $[\text{B}]$ 表示各反應物的濃度， m, n 稱為反應級數。

- (1) 對反應物 A 而言，反應級數為 m 級。
- (2) 對反應物 B 而言，反應級數為 n 級。
- (3) 對全反應而言為 $m+n$ 級。
- (4) m, n 要由實驗求得，並非方程式的係數 a, b 。

3. 速率常數 k 的性質及單位

- (1) 由阿瑞尼士方程式 $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ 得知 k 值與反應物的活化能、反應溫度有關。
 - (a) 反應物的本質影響反應所需的活化能，故反應物種與速率常數的大小有關。
 - (b) 活化能愈高， k 值愈小，反應速率愈慢。
 - (c) 反應溫度升高時，不論吸熱或是放熱反應， k 值均增大。
 - (d) 加入催化劑會降低活化能，使 k 值增大，反應速率增加。
 - (e) 反應物的濃度、壓力、反應熱等，不會影響 k 值。
- (2) k 的單位：由

$$r = k[A]^m[B]^n \Rightarrow k = \frac{r}{[A]^m[B]^n} \Rightarrow k \text{ 的單位} = \frac{M/\text{sec}}{M^{m+n}} = M^{1-(m+n)} \cdot \text{sec}^{-1}$$

反應總級數	k 的單位(以 M 為例)
0	$M \cdot \text{sec}^{-1}$
1	sec^{-1}
2	$M^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$
\vdots	\vdots

$m + n$	$M^{1-(m+n)} \cdot \text{sec}^{-1}$
---------	-------------------------------------

(3) 速率定律式之求法

(a) 由濃度與速率的關係來求得：可利用實驗方式，一次只改變一個反應物的濃度，而固定其他反應物，由改變之反應物的濃度變化倍率觀察速率的變化倍率，即可求出該反應物單獨的反應級數。以此一一求出各反應物單獨之反應級數，再總和各反應級數即可得知反應之總級數。

實例：反應 $3A + B \rightarrow 2C$ 速率實驗數據如下：

次數	初濃度 [A]	初濃度 [B]	速率 - $\frac{1}{3} \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$ (M/分)
1	0.17 M	0.17 M	8.35×10^{-4}
2	0.17 M	0.34 M	3.34×10^{-3}
3	0.34 M	0.17 M	1.67×10^{-3}

則(1)此反應之速率定律式為何？(2)總反應級數為多少？(3)速率常數為若干？

解：設反應速率式為 $r = [A]^m [B]^n$

由(1)及(2)的實驗中發現，[A]的濃度固定不變，

$$\Rightarrow \frac{r_2}{r_1} = \frac{3.34 \times 10^{-3}}{8.35 \times 10^{-4}} \propto \frac{0.34^n}{0.17^n} = \left(\frac{2}{1}\right)^n \Rightarrow n = 2$$

由(1)及(3)的實驗中發現，[B]的濃度固定不變，

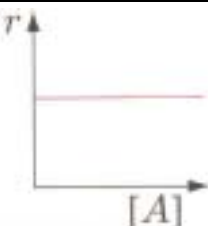
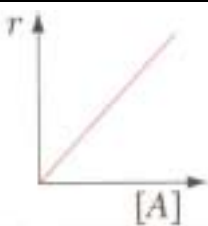
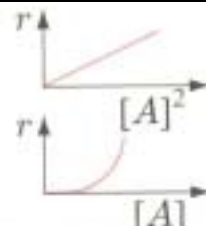
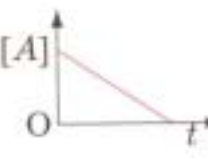
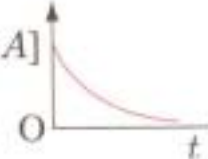

$$\Rightarrow \frac{r_3}{r_1} = \frac{1.67 \times 10^{-3}}{8.35 \times 10^{-4}} \propto \frac{0.34^m}{0.17^m} = \left(\frac{2}{1}\right)^m \Rightarrow m = 1$$

$$\therefore r = k[A][B]^2 \Rightarrow \text{反應級數為 } m + n = 1 + 2 = 3 \text{ 級}$$

代入實驗數據，可求出 $k = 0.17$

(b) 零級、一級及二級反應的特性一覽表

	零級反應	一級反應	二級反應
--	------	------	------

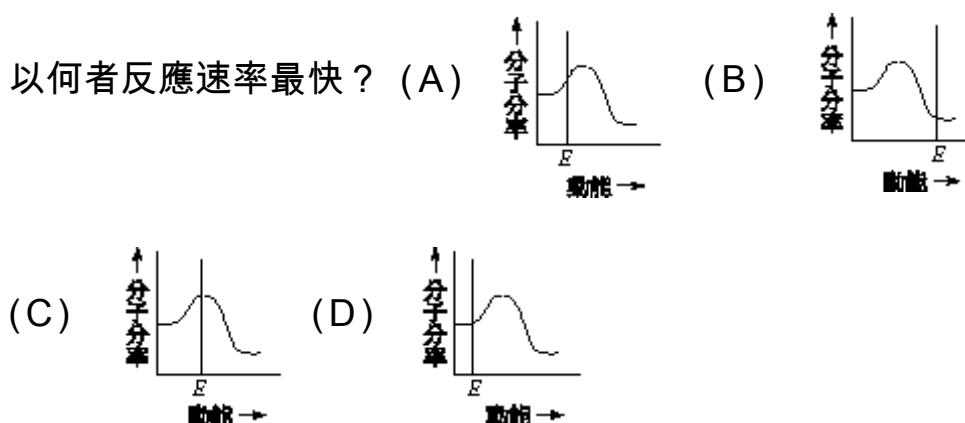
速率表示法	$r = k$	$r = k[A]$	$r = k[A]^2$
反應速率與濃度的關係			
濃度與時間之關係	$[A]_0 - [A] = k_t$	$\log \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{k_t}{2.303}$	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_t$
半生期	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$
濃度與時間之關係圖			

課後練習

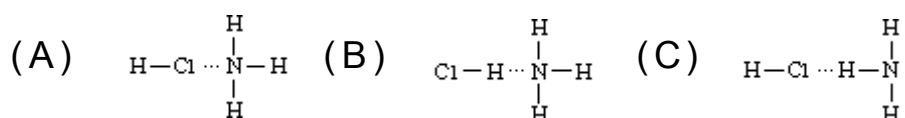
6-1 碰撞學說

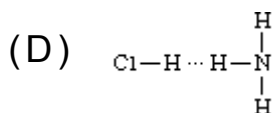
一. 單一選擇題

1、() 下列四種相同之動能分佈圖中(但發生反應所需的最低動能 E 不同),



2、() 下面何者為反應 $\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ 之有效的碰撞位向？





- 3、() 溶液常加以攪拌，發現可增加其反應速率，主要的原因是 (A) 使反應溫度平均 (B) 可使溶液中的溶質分散均勻 (C) 碰撞機會增加 (D) 可使溶劑快速的揮發
- 4、() $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 與 HCl 反應產生 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 與 H_2O 時，下列何種碰撞位向最好？
 (A) $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{Cl}$ (B) $\text{CH}_3\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \text{Cl}$ (C) $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{O} \begin{array}{c} \text{Cl}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ (D) $\text{Cl}-\text{H} \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$
- 5、() 反應時若增加反應物濃度，則反應速率會加快，其原因為何？ (A) 反應粒子的活性變大 (B) 反應物的溫度增加 (C) 粒子的碰撞次數增加 (D) 粒子的碰撞次數減少
- 6、() 化學反應的碰撞學說，下列何者正確？ (A) 每次碰撞皆產生反應 (B) 只有濃量大的分子才能碰撞 (C) 碰撞次數越多，反應速率越大 (D) 碰撞超過活化能的分子，其動能必超過低限能
- 7、() 有關碰撞學說，下列何者錯誤？ (A) 由卓茲及路易斯在 1916 年及 1918 年分別提出 (B) 此學說的基本假設是將參與反應的分子視為剛體粒子 (C) 只要發生碰撞就可以產生反應 (D) 碰撞粒子必須有足夠的能量，反應才能進行
- 8、() 碰撞學說是說：欲使反應產生 (A) 反應物的粒子必須相碰撞 (B) 反應物的粒子必須成為離子 (C) 反應物的粒子溫度要升高 (D) 反應物濃度要相同
- 9、() 下列有關碰撞反應，何者錯誤？ (A) 發生化學反應要生成生成物，反應物分子間必須先發生碰撞 (B) 要發生碰撞的粒子其溫度一定要夠高 (C) 發生化學反應的過程會涉及分子鍵的斷裂或生成 (D) 碰撞粒子需有正確位向

二. 多重選擇題

- 10、() 下列有關碰撞學說何者正確？ (A) 物質反應時，必須反應粒子互相碰撞，但是有些反應粒子互相碰撞並未引起反應便分開了 (B) 反應粒子互相碰撞，不引起反應者稱為無效碰撞 (C) 參與反應之粒子只要有碰撞皆會發生反應 (D) 要引起有效碰撞，除了反應物需具足夠能量

外，反應粒子還要夠大 (E)碰撞學說是由拉塞福提出的

- 11、() 關於碰撞學說的敘述，下列何者不正確？ (A)反應物粒子互相碰撞就會發生化學反應 (B)發生碰撞的反應物粒子具有足夠的能量就能發生化學反應 (C)發生碰撞的反應物粒子須有足夠能量及正確碰撞位向才能發生反應 (D)發生碰撞的反應物粒子之能量稍為不足但具有正確碰撞位向者也可發生反應 (E)在反應容器內之反應物粒子大部分均具有足夠能量而可形成活化錯合物
- 12、()關於碰撞學說，下列敘述何者正確？ (A)即使反應物分子具有正確的碰撞位向，如果沒有足夠的能量，仍然不會發生反應 (B)此學說是由卓茲於 1916 年提出 (C)分子內原子被碰撞而變換位置即為改變位能 (D)反應速率與單位時間內粒子的碰撞次數成反比 (E)反應粒子的碰撞次數增加，其濃度會變大
- 13、() 以碰撞學說說明反應速率時，下列哪些敘述正確？ (A)溫度升高時，活化能就降低，使反應速率迅速加快 (B)未具備活化能以上之動能的分子，就不會發生反應 (C)分子內原子被碰撞而變換位置即為改變位能 (D)濃度之加大使反應速率加快，是由於碰撞頻率加大 (E)加入催化劑，將使分子的平均動能增大，而急劇加快反應速率

6-2 過渡狀態學說

一. 單一選擇題

- 1、()下列有關活化能之敘述，何者正確？ (A)活化能屬於動能之一種 (B)活化能為活化複體之熱含量 (C)活化能為一種位能 (D)活化能為反應熱 (E)活化能為生成物系與反應物系間熱含量之差
- 2、()下列敘述，何者正確？ (A)一反應之活化能愈大，反應速率愈大 (B)一反應所需之最低能量愈小，則反應速率愈小 (C)一反應之活化能愈大，則溫度對反應速率之影響愈顯著 (D)一反應之活化能不因加催化劑而改變
- 3、()過渡狀態學說是由誰所提倡？ (A)路易斯 (B)拉塞福 (C)卓茲 (D)

艾林

- 4、() 下列有關過渡狀態學說，何者錯誤？(A)除了碰撞學說外，過渡狀態學說亦可用來闡明反應的發生過程 (B)活化能為反應物粒子必須具備的最低限能量 (C)活化能為活化錯合物與反應物之間的位能和 (D)如果要進行反應，就必須克服活化能
- 5、() 下列敘述何者正確？(A)一反應之活化能越大，反應速率越大 (B)一反應所須之最低能量越小，則反應速率越小 (C)一反應之活化能越大，則溫度對反應速率之影響越顯著 (D)一反應之活化能不因加入催化劑而改變
- 6、() 何謂活化能？(A)即為反應中產生之反應熱 (B)為反應物與活化錯合物之動能差 (C)活化能為生成物系與反應物系間熱含量之差 (D)為反應物與活化錯合物之位能差
- 7、() 有關活化能之敘述，何者錯誤？(A)活化能大者反應較快 (B)催化劑可降低活化能 (C)活化能為發生反應之最低能量 (D)活化能小者反應較快
- 8、() 下列何者反應之活化能最低？(A)碳粉燃燒 (B) CaCO_3 分解 (C)黃磷自燃 (D)蠟之燃燒

二. 多重選擇題

- 9、() 活化能較高的反應，係指下列何項敘述？(A)隨溫度上升，反應速率之增加率較大 (B)雖溫度上升，反應速率無顯著增大 (C)使反應開始發生時，需供應較多之能量 (D)反應熱較大 (E)反應易進行
- 10、() 有關哈柏法合成氨的反應，下列敘述何者正確？(A)高壓之下，平衡往生成氨的方向進行 (B)低溫之下，平衡往生成氨的方向進行 (C)高溫之下反應變快，且平衡往生成氨的方向進行 (D)是放熱反應 (E)是吸熱反應 【87 推廣教育】
- 11、() 反應過程中，活化複體位能之高低取決於 (A)溫度高低 (B)有無催化劑 (C)反應物的本性 (D)反應物的濃度 (E)反應熱
- 12、() 關於活化能之敘述，何項正確？(A)活化能大者，反應快 (B)

活化能之大小可影響反應熱 (C)催化劑降低活化能 (D)活化能小者，反應速率常數大 (E)活化能等於反應物變為活化複體所須最低限度的能量

- 13、() 溫度升高，下列哪些性質隨著升高？(A)反應熱 (B)反應速率常數 (C)活化能 (D)濃度一定下，反應粒子之碰撞頻率 (E)有效碰撞分率

6-3 反應速率

一. 單一選擇題

- 1、() 反應達成平衡狀態是指 (A)反應式兩邊物質濃度相等 (B)正逆兩向的反應速率相等的狀態 (C)反應式兩邊物質的莫耳數相等的狀態 (D)正逆兩向的反應不再進行
- 2、() 溫度增高時，反應速率增加的主要因素 (A)每秒中碰撞次數增加 (B)濃度變大 (C)活化能降低 (D)低限能降低 (E)超越低限能分子數目增多
- 3、() 有關反應速率常數 k 值之敘述，何者錯誤？(A) k 值會隨著溫度而改變 (B)不同化學反應之 k 值亦不相同 (C) k 值越大，反應速率越大 (D)反應物濃度改變時， k 值亦改變
- 4、() 在下列反應速率的敘述中，不完全正確者為 (A)活化能較低之反應，其有效碰撞的機率高，反應速率較快 (B)溫度升高，分子之平均動能增加，有效碰撞機率增高，反應速率增加 (C)加熱可使吸熱反應之速率增加，而使放熱反應之速率降低 (D)濃度增高，碰撞機率增高，反應加速 (E)適宜之催化劑，能開拓一條活化能較低之反應途徑，而使反應速率增加
- 5、() 溫度每升高 10°C 反應速率增加 1 倍，若將溫度增加 50°C ，則反應速率變為原來的多少倍？(A)8 (B)16 (C)32 (D)50
- 6、() 反應速率之說明正確的是 (A)把固體配成溶液，反應速率會變慢 (B)等量之貝殼磨碎者和鹽酸反應較快 (C) 25°C 時 10 分鐘可完成之反應，在 35°C 時需 20 分鐘才能完成 (D)加入二氧化錳可降低雙氧水分解產生氧之速率

- 7、() 反應速率與下列何者無關？(A)反應物活性 (B)物質之濃度 (C)反應熱之大小 (D)系統之溫度
- 8、() 下列有關於反應速率的敘述何者錯誤？(A)氯酸鉀加熱產生氧，可用二氧化錳做催化劑，若無二氧化錳，仍可產生氧 (B)汽油與空氣混合很快就燃燒 (C)溫度低時化學反應慢，所以食物在冰箱內可以保存比較久 (D)固體總表面積大者，反應速率快，所以鋼絲絨能在空氣中燃燒

二. 多重選擇題

- 9、() 溫度升高使反應速率增加是因為 (A)活化能降低 (B)分子運動速率增加 (C)具高動能的分子數增加 (D)分子碰撞次數增加 (E)反應熱降低
- 10、() 關於速率常數 k 的敘述，何者正確？(A)是比例常數 (B)隨反應種類而異 (C)隨溫度而異 (D)隨催化劑而異 (E)隨濃度或壓力(氣體時)而異
- 11、() 在密閉系統裡，當反應到達平衡時，該系統 (A)必是單一相 (B)總壓力不變 (C)每一點的溫度相同 (D)不再有微觀上的變化 (E)不再有巨觀上的變化
- 12、() 下列影響反應速率的條件，何者正確？(A)溫度愈高，反應速率愈大 (B)濃度愈大，碰撞機會愈多，反應速率愈大 (C)活化能愈高，反應速率愈大 (D)在氣相反應中，壓力愈大，反應速率愈大 (E)含有二相或二相以上之反應物系，各相間接觸面愈大者，反應速率愈大

6-4 影響反應速率的因素

一. 單一選擇題

- 1、() 在一可逆反應中，設加入催化劑為促進反應速率者，則其功用為 (A)僅促進正反應速率 (B)減低逆反應速率 (C)同時促進正逆反應速率 (D)改變反應粒子數目 (E)增高溫度
- 2、() 哈柏法製氨的反應中需要催化劑的理由是 (A)使反應向右移動 (B)

使反應速率變大 (C)無催化劑不會發生反應 (D)因為是吸熱反應

- 3、()對於下列各項敘述，何項為錯誤？(A) $\text{NO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ 反應速率較 $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 反應速率為快 (B)濃度、溫度對反應速率之影響因子相同者為碰撞頻率之改變 (C)溫度、催化劑對反應速率之影響因子相同者為有效碰撞頻率 (D)催化劑改變化學反應的平衡常數
- 4、()存有大量乾燥粉狀可燃物的場所，常有爆炸的危險，其理由與下列何因素有關？(A)可燃物太乾燥 (B)可燃物顆粒細，接觸面積大 (C)可燃物數量多 (D)可燃物濃度大
- 5、()將鹽酸滴在貝殼上，會產生氣泡，欲增加反應的速率，下列哪種方法較適當？(A)增加貝殼重量 (B)增加鹽酸的體積 (C)增加鹽酸的濃度 (D)取較大塊的貝殼
- 6、()下列有關催化劑的敘述，何者正確？(A)可藉催化劑以改變化學反應的平衡常數 (B)可藉催化劑以改變化學反應進行的路徑 (C)催化劑可提高正反應速率，並降低逆反應速率 (D)使用不溶於液態反應物之固體催化劑時，反應速率與催化劑的表面積無關
- 7、()下列何者不能改變化學平衡？(A)溫度 (B)催化劑 (C)濃度 (D)壓力
- 8、()有關哈柏法製造氨的反應， $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{熱}$ ，下列敘述何者正確？(A)反應速率 $r = k[\text{N}_2][\text{H}_2]^3$ ， k 為反應速率常數，只與溫度有關 (B)溫度升高，氮與氫的碰撞速率增快，平衡向右移，有利氨的生成 (C)常用鐵粉為催化劑，摻混少量氧化鉀和氧化鋁可增強鐵粉的催化能力 (D)使 1 莫耳的氮氣和 3 莫耳的氫氣的混合氣體，在 500°C 、500 大氣壓通過適當的催化劑，則生成 2 莫耳的氨
- 9、()催化劑的有效性是因為它們能 (A)降低活化能 (B)增高溫度 (C)增加反應物的濃度 (D)增大反應熱
- 10、()設鋁和鹽酸反應，其反應速率和鋁之表面積成正比，今將正方體鋁塊邊長分成 10 等分，則反應速率變為原來之幾倍？(A)1 倍 (B)10 倍 (C)50 倍 (D)100 倍

二. 多重選擇題

- 11、()平衡常數的大小會受何種因素的影響？(A)反應溫度 (B)反應物與生成物的濃度 (C)反應容器的形狀與大小 (D)觸媒 (E)溶劑
- 12、() 選出正確選項 (A)具有高活化能之反應為吸熱反應 (B)溫度改變時，反應速率常數也會改變 (C)催化劑參與反應機構，而會加快反應 (D)自催化反應是由一種反應物催化之反應 (E)催化反應之速率和催化劑所用濃度無關
- 13、() 下列何項敘述是錯誤的？(A)溫度改變可改變速率常數 (B)定溫時，大多的反應其速率會隨反應進行而改變 (C)速率常數與反應物濃度無關 (D)催化反應的速率與催化劑的濃度無關 (E)活化能隨催化劑之量的增多而漸變小
- 14、() 催化劑對化學反應的效應，下列何者正確？(A)改變反應熱 (B)改變反應速率 (C)改變平衡狀態 (D)改變反應途徑 (E)改變分子動能
- 15、() 催化劑可以改變反應的哪些事項？(A)反應熱 (B)反應機構 (C)中間物 (D)活化錯合物 (E)生成物產率

6-5 反應速率定律

計算題

- 1、某化合物 AB 在室溫下分解 $AB \rightarrow A + B$ ，其速率與反應物濃度數據如下：

初 $[AB]$ (莫耳/升)	AB 分解速率(莫耳/升·秒)
0.1	9.1×10^{-7}
0.2	36.0×10^{-7}
0.4	14.0×10^{-6}

求(1)初 $[AB] = 0.25 \text{ M}$ 時，其分解速率是多少？ (2)反應級數及其速率常數(包括單位)各為多少？

- 2、 $2\text{HI}_{(g)} \rightarrow \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$ 分解反應的實驗數據如下：

$t(\text{hr})$:	0	2	6	14
$[\text{HI}] (\text{M})$:	1.00	0.50	0.25	0.125

則此反應級數為若干？

3、笑氣(N_2O)在黃金粉末上熱分解 $\text{N}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow \text{N}_{2(\text{g})} + 1/2\text{O}_{2(\text{g})}$ 的實驗數據如下：

時間(分)：	0	20	40	60
[N_2O] (M)：	0.1	0.08	0.06	0.04

則本反應的反應級數及速率常數各為若干？

4、在反應 $A_{(\text{aq})} \rightarrow B_{(\text{aq})} + C_{(\text{aq})}$ 速率實驗測定中，得數據：

A 初濃度(M)	速率 $\frac{\Delta[B]}{\Delta t}$ (M/sec)
2.00	0.00126
0.50	0.00094
1.00	0.00063

求反應速率定律式與反應級數。

答案：

6-1 碰撞學說

一. 單一選擇題

1、(D) 2、(B) 3、(C) 4、(C) 5、(C) 6、(D) 7、(C) 8、(A) 9、(B)

二. 多重選擇題

10、(AB) 11、(ABDE) 12、(ABC) 13、(BCD)

6-2 過渡狀態學說

一. 單一選擇題

1、(C) 2、(C) 3、(D) 4、(C) 5、(C) 6、(D) 7、(A) 8、(C)

二. 多重選擇題

9、(AC) 10、(ABD) 11、(BC) 12、(CDE) 13、(BDE)

6-3 反應速率

一. 單一選擇題

1、(B) 2、(E) 3、(D) 4、(C) 5、(C) 6、(B) 7、(C) 8、(B)

二. 多重選擇題

9、(BCD) 10、(ABCD) 11、(BCE) 12、(ABDE)

6-4 影響反應速率的因素

一. 單一選擇題

1、(C) 2、(B) 3、(D) 4、(B) 5、(C) 6、(B) 7、(B) 8、(C)

9、(A) 10、(B)

二. 多重選擇題

11、(AE) 12、(BCD) 13、(DE) 14、(BD) 15、(BCD)

6-5 反應速率定律

計算題

1、(1)設 $r = k[AB]^x$ ，由實驗 1 與 2 比較，可得 $r = k[AB]^2$ $[AB] = 0.25 \text{ M}$ 時與實驗 1 數據相除得

$$\frac{r}{9.0 \times 10^{-7}} = \frac{(0.25)^2}{(0.1)^2}, \quad r = 5.6 \times 10^{-6} \text{ 莫耳/升} \cdot \text{秒}$$

(2)此反應為二級反應。

$$\text{反應速率常數 } k = \frac{36 \times 10^{-7}}{(0.2)^2} = 9.0 \times 10^{-5} \text{ 升/莫耳} \cdot \text{秒}。$$

2、 $\frac{0.5/2}{0.25/4} = \left(\frac{1.5/2}{0.75/2}\right)^m$ ， $m = 2$ ，故為二級反應。3、設 $-\frac{\Delta[N_2O]}{\Delta t} = k[N_2O]^m$ ，則

$$-\frac{(0.08 - 0.1)}{20 - 0} = k\left(\frac{0.1 + 0.08}{2}\right)^m \quad \text{-----(1)}$$

$$-\frac{(0.06 - 0.08)}{40 - 20} = k\left(\frac{0.08 + 0.06}{2}\right)^m \quad \text{-----(2)}$$

(1)÷(2)可得 $1 = \left(\frac{0.18}{0.14}\right)^m \therefore m = 0$ ，故為零級反應。

$$\therefore k = -\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}]}{\Delta t} = -\frac{(0.08-0.1)}{20-0} = 10^{-3} \text{ Mmin}^{-1}$$

4、設 $r = k[A]^x$

$$\frac{\text{第1次實驗}}{\text{第3次實驗}} \text{ 為 } \frac{0.00126}{0.00063} = \frac{2^x}{1^x}, x = 1 \therefore r = k[A], \text{ 為一級反應。}$$