

選修化學(上)

第二章 化學平衡

2-1 可逆反應與化學平衡

1. 氫與碘反應生成碘化氫，0.5 莫耳氫與 0.5 莫耳碘若完全反應，理論上應可生成 1 莫耳碘化氫，但在 448°C，1 公升密閉容器中，0.5 莫耳氫與 0.5 莫耳碘反應，實際上只生成 0.78 莫耳的碘化氫，同時尚有 0.11 莫耳的氫及 0.11 莫耳的碘未反應，這是什麼原因？將 1 莫耳的碘化氫在 448°C，1 公升密閉容器中，過一段時間後，發現容器中碘化氫只剩 0.78 莫耳，同時則產生 0.11 莫耳氫及 0.11 莫耳碘，這個結果與氫、碘生成碘化氫的反應結果相同，這又是什麼原因？

2. 可逆反應：

- (1) 大部分的化學反應中，反應物之間互相反應生成生成物(正反應)，而生成物之間亦能互相反應生成原反應物(逆反應)，這類正、逆反應可同時進行的反應稱為可逆反應。

- (2) 表示如 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ ，其中 \rightleftharpoons 代表正逆方向的反應。

3. 化學平衡：

- (1) 當一可逆反應的正反應速率等於逆反應速率時，此化學反應達到平衡。
- (2) 巨觀而言，化學平衡時，反應物的量不再減少，生成物的量也不再增加，看似反應停止不動。如上例中 $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$ ，氫及碘最後都維持一定的剩餘量，而碘化氫的生成量也維持一定。

(3) 微觀而言，化學平衡時，反應物仍不斷地反應成生成物，而生成物也同時反應成反應物，只是達到動態平衡。

(4) 化學平衡的條件：在密閉系統中，溫度一定，而且必須是一個可逆反應，否則無法達成平衡。

4. 平衡動力論：

(1) 反應 $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(g)}$ 的反應速率變化圖如下：



(2) 初反應時，反應物的濃度高，正反應的速率遠大於逆反應速率(逆反應速率=0)，隨反應的進行，反應物的濃度下降，生成物的濃度上升，因此正反應的速率逐漸下降，而逆反應的速率逐漸上升，當正、逆反應的速率相等時，系統即達到化學平衡。此時，反應物及生成物的濃度都不再改變，而維持一定。

5. 平衡常數 K_C ：

(1) 反應式 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ ，當反應達平衡時，可得 $K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ ，

此 K_C 稱為平衡常數。

(2) 對可逆反應 $aA + bB \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} cC + dD$ 而言，正反應速率 $r_1 = k_1 [A]^a [B]^b$ ，逆反應速率 $r_2 = k_2 [C]^c [D]^d$ ，當平衡達成時 $r_1 = r_2$ ，即 $k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$

$$\Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_C$$

- (3) 在反應速率定律式 $r = k[A]^m[B]^n$ 表示中， m, n 並非反應式中反應物的係數，須由實驗求得，但在平衡定律式中，各物質濃度指數永遠等於反應式中的各物質的係數。

2-2 平衡常數：

1. K_C 與 K_P ：

- (1) $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ 反應中，若各物質以體積莫耳濃度(M)為單位(常用

於氣態或是溶液)，則平衡常數常以 $K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ 表示；若各物質以壓

力為單位(常用於氣態)，則平衡常數可改以 $K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$ 。

- (2) K_C 與 K_P 的關係： $K_P = K_C (RT)^{\Delta n}$, $\Delta n = (c + d) - (a + b)$

- (3) 平衡常數的單位： $K_C = (M)^{\Delta n}$ ； $K_P = (atm)^{\Delta n}$ 或 $(mmHg)^{\Delta n}$

- (4) 當 $\Delta n = 0 \Rightarrow K_C = K_P \Rightarrow$ 兩者皆無單位。

2. 平衡常數的性質：

- (1) 平衡常數值的大小與反應本質有關，須由實驗測得。平衡常數愈大，表示反應向右完成的程度愈大，反應物大部分轉變為生成物；平衡常數愈小，表示反應向左完成的程度愈大，反應物只有少部分轉變為生成物。但平衡常數卻無法表示反應速率的快慢。

- (2) 若正反應為吸熱反應時，溫度升高則平衡常數變大，溫度下降則平衡常數變小；若正反應為放熱反應時，溫度上升則平衡常數變小，溫度下降

則平衡常數變大。

$$(3) K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1 e^{-E_{a1}/RT}}{A_2 e^{-E_{a2}/RT}} = C e^{-\Delta H/RT}, (\Delta H = E_{a1} - E_{a2})$$

$$(a) \Delta H > 0 \Rightarrow T \uparrow, K_C \uparrow; T \downarrow, K_C \downarrow; (b) \Delta H < 0 \Rightarrow T \uparrow, K_C \downarrow; T \downarrow, K_C \uparrow$$

3. 平衡常數值大小與反應程度的相關性：

(1) 平衡常數K值 > 1 時，表示反應較易向生成物方向進行。當K > 10⁵ 時，

表示平衡時生成物的濃度遠大於反應物的濃度，可視為完全反應。

(2) 平衡常數K值 < 1 時，表示反應較易向反應物方向進行。當K < 10⁻⁵

時，表示平衡時生成物的濃度遠小於反應物的濃度，反應極難發生。

4.

方程式的操作	平衡常數的變化	實 例
(1)方程式逆寫	平衡常數為原方程式平衡常數的倒數	$\text{PCl}_{5(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \quad K_1 = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]}$ $\text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{5(g)} \quad K_2 = \frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}$ $\therefore K_2 = \frac{1}{K_1}$
(2)方程式 $\times n$	平衡常數為原方程式平衡常數的 n 次方	$\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{HI}_{(g)} \quad K_1 = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$ $2 \text{H}_{2(g)} + 2 \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 4 \text{HI}_{(g)} \quad K_2 = \frac{[\text{HI}]^4}{[\text{H}_2]^2[\text{I}_2]^2} = (K_1)^2$ $\frac{1}{2} \text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{HI}_{(g)} \quad K_3 = \frac{[\text{HI}]}{[\text{H}_2]^{\frac{1}{2}}[\text{I}_2]^{\frac{1}{2}}} = (K_1)^{\frac{1}{2}}$
(3)方程式相加	平衡常數為原兩方程式平衡常數的乘積	$\text{SO}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{SO}_{3(g)} \quad K_1 = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2][\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}}$ $\text{NO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{NO}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \quad K_2 = \frac{[\text{NO}][\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}}{[\text{NO}_2]}$ $\therefore \text{SO}_{2(g)} + \text{NO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{SO}_{3(g)} + \text{NO}_{(g)}$ $K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{SO}_3][\text{NO}]}{[\text{NO}_2][\text{SO}_2]} = K_3$
(4)方程式相減	平衡常數相除	$\text{AgBr}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Br}^-_{(aq)} \quad K_1 = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$ $+)(-)\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+_{(aq)} + 2 \text{NH}_3_{(aq)} \quad K_2 = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$ <hr/> $\text{AgBr}_{(s)} + 2 \text{NH}_3_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(aq)} + \text{Br}^-_{(aq)}$ $K_3 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Br}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{K_1}{K_2}$

5. 平衡常數式的正確寫法：

適用條件	原 理	實 例
反應式中有固體時	定溫下，固體的濃度為定值（常數），因此將固體的濃度記在平衡常數之中，平衡常數式中不必列出固體	$\text{CaCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ $K_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$ $\because [\text{CaCO}_3] = K' \text{ (常數)}$ $[\text{CaO}] = K'' \text{ (常數)}$ $\therefore K_c = \frac{K''[\text{CO}_2]}{K'}$ $\Rightarrow K_c = \frac{K'K''}{K'} = [\text{CO}_2]$
反應式中有純液體時	定溫下純液體的濃度亦為定值，因此亦併記在平衡常數中	$\text{Hg}_{(l)} + \text{Hg}_{(aq)}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}_{(aq)}$ $K_c = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]}$
反應發生於稀薄水溶液	定溫下稀薄水溶液中的反應，因水的濃度變化極微，可視為一常數，併記在平衡常數中，平衡常數式中不必列出水	$\text{NH}_{3(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$ $K_c = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$
非稀薄水溶液的反應	非稀薄水溶液中，因水的濃度有顯著變化，不再是定值，必須列入平衡定律式中	醋酸和乙醇的酯化反應 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)} + \text{CH}_3\text{COOH}_{(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ $K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}][\text{CH}_3\text{COOH}]}$

6. 由平衡常數(K)值預測反應進行的方向：

(1) 反應商數(Q)是反應 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ 於定溫下尚未達成平衡時，反

應物與生成物的濃度相似於平衡定律式的比值 $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ 。

(2) 當 $Q = K$ 時，反應達到平衡。

(3) 當 $Q > K$ 時，生成物濃度太高，反應向左（逆向）進行。

(4) 當 $Q < K$ 時，反應物濃度太高，反應向右（正向）進行。

7. 平衡常數與解離度(α)的關係：

(1) $\text{PCl}_{5(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ （總壓為 P，解離度為 α）

反應前 mol n 0 0

反應中 mol - n α +n α +n α

平衡時 mol n(1 - α) n α n α \Rightarrow 總 mol = n(1 - α) + n α + n α
 $= n(1 + \alpha)$

平衡時 x_i $\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$ $\frac{\alpha}{1+\alpha}$ $\frac{\alpha}{1+\alpha}$

平衡時 P_i $\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \times P$ $\frac{\alpha P}{1+\alpha}$ $\frac{\alpha P}{1+\alpha}$

$$\therefore K_P = \frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \times P\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \times P\right)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \times P$$

(2) $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$ (總壓為 P, 解離度為 α)

反應前 mol n 0

反應中 mol - n α +2n α

平衡時 mol n(1 - α) 2n α \Rightarrow 總 mol = n(1 - α) + 2n α = n(1 + α)

平衡時 x_i $\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$ $\frac{2\alpha}{1+\alpha}$

平衡時 P_i $\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \times P$ $\frac{2\alpha}{1+\alpha} \times P$

$$\therefore K_P = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} \times P\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \times P\right)} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \times P$$

(3)求得 K_P 之後, 可再利用 $K_P = K_C(RT)^{\Delta n}$ 公式, 推得 K_C 。

2-3 影響化學平衡狀態的因素：

1. 平衡的移動：

反應 $A + B \xrightleftharpoons[r_2]{r_1} C + D$, 當平衡達成時, 則 $r_1 = r_2$, 即 $\Delta = 0$ 。

2. 當 r_1 與 r_2 不相等時，平衡將產生移動，若 $r_1 > r_2$ ，平衡將向右（正向）移動，有利於生成物生成；若 $r_1 < r_2$ ，平衡將向左（逆向）移動，有利於反應物生成。
3. 勒沙特列原理：當一平衡系受外來因素(如溫度、壓力、濃度、...)影響而使平衡發生改變，此時系統本身會發生一種改變來抵消外來因素所造成的平衡方向移動，直到產生新的平衡為止，此稱為勒沙特列原理。

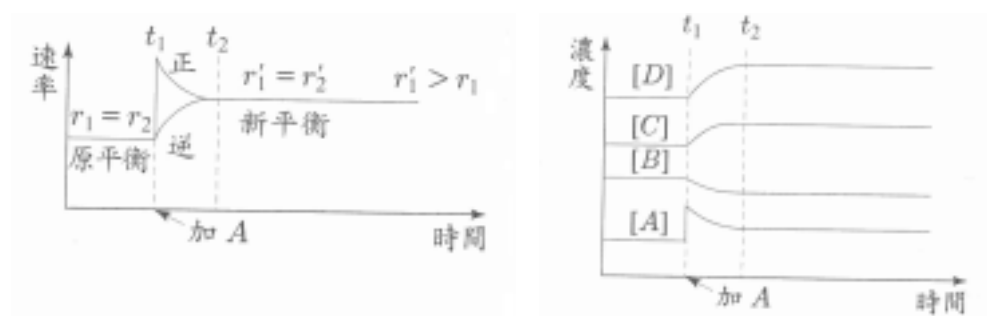
(1) 濃度效應對平衡的影響：

(a) 增加反應物的濃度或減少生成物的濃度，則平衡向生成物的方向移動。(目的在抵消外來因素「[反應物] ↑ 或 [生成物] ↓」所造成的平衡改變)

(b) 增加生成物的濃度或減少反應物的濃度，則平衡向反應物的方向移動。(目的在抵消外來因素「[生成物] ↑ 或 [反應物] ↓」所造成的平衡改變)

(c) 平衡系中加入固態物質，因不改變原平衡的濃度，故平衡不移動。

(d) 例如：若 $A + B \xrightleftharpoons[r_2]{r_1} C + D$ 反應已達到平衡，而此時再加入 A ，使 $[A]$ 增加，則速率變化與濃度變化的圖形如下



(e) B 的新平衡濃度將小於原平衡， C 與 D 的新平衡濃度將大於原平衡。而

A 新平衡濃度則較原平衡的濃度為大，最後 A, B, C, D 濃度均改變，但

$\frac{[C][D]}{[A][B]}$ 的比值不變，仍等於原來的 K_C 值。

(2) 壓力效應對平衡的影響：

(a) 縮小容器體積，增加氣相反應系的總壓，則平衡往氣體總莫耳數較小的一方移動，使反應系總壓減少，再次達到新平衡。

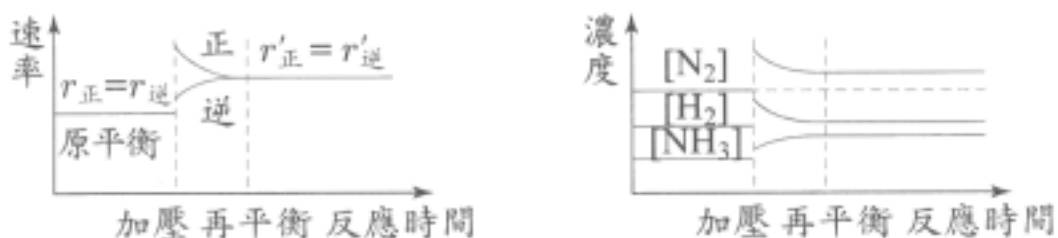
(b) 擴大容器體積，減少氣相反應系的總壓，則平衡往氣體總莫耳數較大的一方移動，使反應系總壓增加，再次達到新平衡。

(c) 若氣相反應系兩邊的氣體莫耳數相等，則不論加壓或減壓，平衡均不移動。

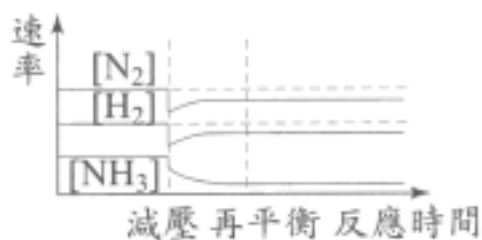
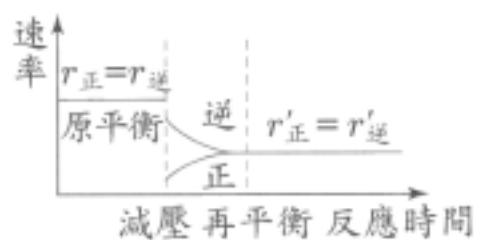
(d) 定壓下加入不活潑氣體(如惰性氣體 He, Ne, Ar, \dots)，雖然總壓不變，但平衡系中的各物種分壓下降，故平衡往增加莫耳數一方移動。

(e) 定容下加入不活潑氣體(如惰性氣體 He, Ne, Ar, \dots)，雖然總壓增大，但平衡系中的各物種分壓不變，故平衡不移動。

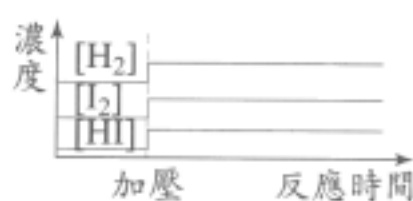
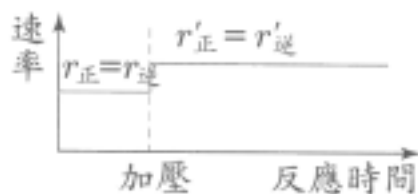
(f) 實例： $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ 的平衡系中加壓 \Rightarrow 平衡向右。



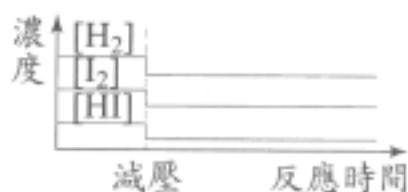
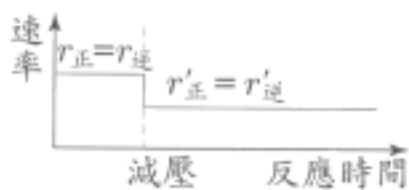
(g) 實例： $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ 的平衡系中減壓 \Rightarrow 平衡向左。



(h) 實例： $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(g)}$ 的平衡系中加壓 \Rightarrow 平衡不移動。



(i) 實例： $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(g)}$ 的平衡系中減壓 \Rightarrow 平衡不移動。

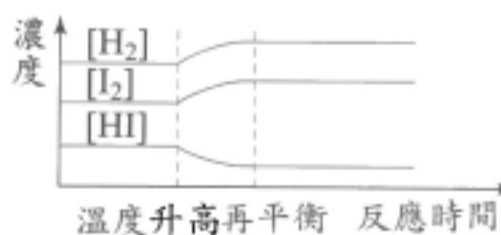
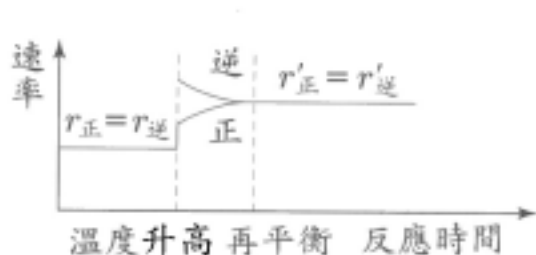


(3) 溫度效應對平衡的影響：

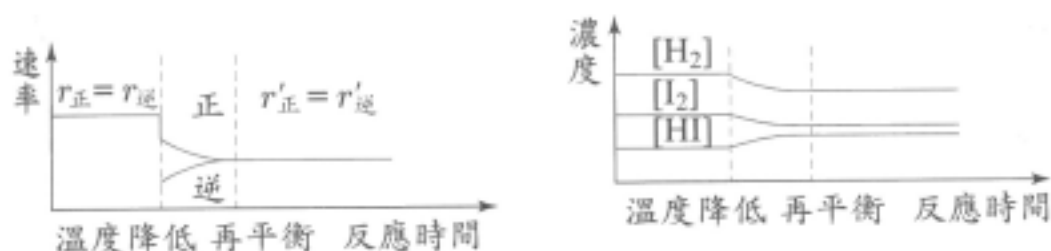
(a) 溫度升高時，正反應與逆反應的速率均增加，但吸熱的一方增加較多，
全反應的平衡向吸熱的方向移動。

(b) 溫度降低時，正反應與逆反應的速率均減少，但放熱的一方減少較少，
全反應的平衡向放熱的方向移動。

(c) 實例： $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(g)} \quad \Delta H < 0$ 的平衡系中升高溫度 \Rightarrow 平衡向左



(d) 實例： $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$ $\Delta H < 0$ 的平衡系中降低溫度 \Rightarrow 平衡向右



(4) 溫度效應對平衡常數值(K)值的影響：

(a) 溫度升高時，吸熱反應的 K 值變大；放熱反應的 K 值變小。

(b) 溫度降低時，放熱反應的 K 值變大；吸熱反應的 K 值變小。

2-4 溶解度平衡：

1. 溶解度積常數(溶度積 K_{SP})：

定義：定溫下，將一微溶或難溶性鹽溶解於水中時，此鹽逐漸溶解至飽和溶液狀態，即為溶解平衡。此時，水中各離子濃度次方的乘積為定值，稱為溶解度積。

2. 平衡常數的寫法： $A_mB_{n(s)} \rightleftharpoons mA^{n+}_{(aq)} + nB^{m-}_{(aq)}$ $K_{SP} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$

3. 重要實例：

實例	K_{SP} 表示法(S 表示溶解度)
$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$	$K_{SP} = [Ag^+] [Cl^-] = S^2$
$PbCl_{2(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)}$	$K_{SP} = [Pb^{2+}] [Cl^-]^2 = 4S^3$
$Hg_2Cl_{2(s)} \rightleftharpoons Hg_2^{2+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)}$	$K_{SP} = [Hg_2^{2+}] [Cl^-]^2 = 4S^3$
$Ag_2CrO_{4(s)} \rightleftharpoons 2Ag^+_{(aq)} + CrO_4^{2-}_{(aq)}$	$K_{SP} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 4S^3$

$Al(OH)_{3(s)} \rightleftharpoons Al^{3+}_{(aq)} + 3OH^{-}_{(aq)}$	$K_{SP} = [Al^{3+}] [OH^{-}]^3 = 27S^4$
$Ca_3(PO_4)_{2(s)} \rightleftharpoons 3Ca^{2+}_{(aq)} + 2PO_4^{3-}_{(aq)}$	$K_{SP} = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 = 108S^5$
$MgNH_4PO_{4(s)} \rightleftharpoons Mg^{2+}_{(aq)} + NH_4^{+}_{(aq)} + PO_4^{3-}_{(aq)}$	$K_{SP} = [Mg^{2+}] [NH_4^{+}] [PO_4^{3-}] = S^3$

4. 由溶解度 S (mol/L) 求 K_{SP}



$$-S \qquad +mS \qquad +nS$$

$$\therefore K_{SP} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n = (mS)^m (nS)^n = m^m n^n S^{m+n}$$

(2) 重要實例同上表右欄中所示。

5. 由 K_{SP} 求溶解度 S (mol/L)



$$-S \qquad +mS \qquad +nS$$

$$\therefore K_{SP} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n = (mS)^m (nS)^n = m^m n^n S^{m+n} \quad \therefore S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{SP}}{m^m n^n}}$$

(2) 常見題型：

溶解平衡系	由 K_{SP} 求溶解度 S (mol/L)
$AB_{(s)} \rightleftharpoons A^{n+}_{(aq)} + B^{n-}_{(aq)}$	$S = \sqrt{K_{SP}}$
$A_2B_{(s)} \rightleftharpoons 2A^{+}_{(aq)} + B^{2-}_{(aq)}$	$S = \sqrt[3]{\frac{K_{SP}}{4}}$
$A_3B_{(s)} \rightleftharpoons 3A^{+}_{(aq)} + B^{3-}_{(aq)}$	$S = \sqrt[4]{\frac{K_{SP}}{27}}$
$A_2B_3_{(s)} \rightleftharpoons 2A^{3+}_{(aq)} + 3B^{2-}_{(aq)}$	$S = \sqrt[5]{\frac{K_{SP}}{108}}$

6. 溶解度與 K_{SP} 之關係：(1) 溫度效應對 K_{SP} 的影響：(a) 溶解為吸熱時，溫度升高則 K_{SP} 增大；溫度降低則 K_{SP} 變小。(b) 溶解為放熱時，溫度升高則 K_{SP} 增小；溫度降低則 K_{SP} 變大。(2) K_{SP} 與溶解度的相關性：(a) 同型鹽類， K_{SP} 愈大者其溶解度愈大。如

實例	溶解度 S (mol/L)
$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ $K_{SP} = 1.8 \times 10^{-10}$	$S = \sqrt{K_{SP}} = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}}$ (大)
$AgBr_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Br^-_{(aq)}$ $K_{SP} = 4.9 \times 10^{-13}$	$S = \sqrt{K_{SP}} = \sqrt{4.9 \times 10^{-13}}$ (中)
$AgI_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$ $K_{SP} = 8.3 \times 10^{-17}$	$S = \sqrt{K_{SP}} = \sqrt{8.3 \times 10^{-17}}$ (小)

(3) 不同類型， K_{SP} 愈大者其溶解度不一定愈大，必須加以計算。如

實例	溶解度 S (mol/L)
$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ $K_{SP} = 1.8 \times 10^{-10}$	$S = \sqrt{K_{SP}} = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}}$ $= 1.34 \times 10^{-5} M$
$Ag_2CrO_{4(s)} \rightleftharpoons 2Ag^+_{(aq)} + CrO_4^{2-}_{(aq)}$ $K_{SP} = 2.5 \times 10^{-12}$	$S = \sqrt[3]{\frac{K_{SP}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2.5 \times 10^{-12}}{4}}$ $= 2.44 \times 10^{-5} M$

(4) 由離子積與 K_{SP} 關係判斷沉澱與否：

在 $A_mB_{n(s)} \rightleftharpoons mA^{n+}_{(aq)} + nB^{m-}_{(aq)}$ 溶液中

(a) $Q = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n < K_{SP} \Rightarrow$ 溶液未飽和 \Rightarrow 繼續溶解至 $Q = K_{SP}$ 為止。

(b) $Q = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n = K_{SP} \Rightarrow$ 溶液已飽和 \Rightarrow 達溶解平衡。

(c) $Q = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n > K_{SP} \Rightarrow$ 溶液過飽和 \Rightarrow 沉澱析出至 $Q = K_{SP}$ 為止。

(5) 共同離子效應

(a) 在一微溶鹽類的解平衡系中，若加入含有與原平衡系中相同離子的電解質時，則原平衡系離子濃度改變，依據勒沙特列原理，平衡會往降低離子濃度方向移動，即微溶性鹽類在含有共同離子溶液的溶解度，較純水中小，此種現象稱為共同離子效應。

(b) 實例：

$CaF_{2(s)}$ 在水中的溶解度	$CaF_{2(s)}$ 在 0.10M 的 $NaF_{(aq)}$ 的溶解度
$CaF_{2(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + 2F^{-}_{(aq)}$ $+ S \quad + 2S$ $S = \sqrt[3]{\frac{K_{SP}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4.1 \times 10^{-11}}{4}}$ $S = 2.17 \times 10^{-4} M$	$CaF_{2(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + 2F^{-}_{(aq)}$ $+ S' \quad + (2S' + 0.10)$ $K_{SP} = S'(2S' + 0.10)^2 \approx S'(0.10)^2$ $\because 2S' \text{ 甚小於 } 0.10$ $\therefore S'(2S' + 0.10)^2 \approx S'(0.10)^2$ $S'(0.10)^2 = 4.1 \times 10^{-11}$ $\Rightarrow S' = 4.1 \times 10^{-9} M$

(6) 選擇沉澱：

(a) 溶液中含有兩種以上不同離子時，逐漸加入某種試劑的過程中，溶解度最小的化合物將最先沉澱析出，而溶解度最大者最後析出。

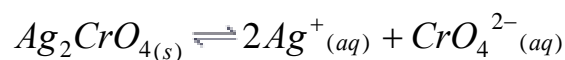
(b) 例如：已知 $AgCl$ 及 Ag_2CrO_4 之 K_{SP} 分別為 1.6×10^{-10} 及 2.0×10^{-12} ，於 1 升的溶液中含 $[Cl^-] = 0.10M$, $[CrO_4^{2-}] = 0.010M$ ，緩緩滴入飽和 $AgNO_{3(aq)}$ ，先後產生何種沉澱？顏色為何？

解： $AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

$$K_{SP} = [Ag^+][Cl^-] = [Ag^+][0.10] = 1.6 \times 10^{-10}$$

$$\Rightarrow [Ag^+] = 1.6 \times 10^{-9} M$$

當滴入之 Ag^+ 達此濃度時，開始產生 $AgCl$ 白色沉澱。

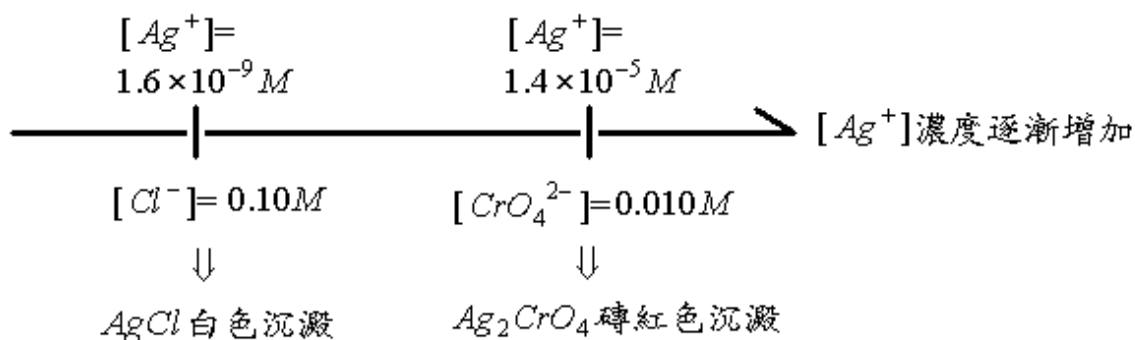


$$K_{SP} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = [Ag^+]^2[0.010] = 2.0 \times 10^{-12}$$

$$\Rightarrow [Ag^+] = 1.4 \times 10^{-5} M$$

當滴入之 Ag^+ 達此濃度時，開始產生 Ag_2CrO_4 磚紅色沉澱。

而此時 Cl^- 幾乎完全轉變為 $AgCl$ 。



課後練習：

2-1 可逆反應與化學平衡

單一選擇題

1、() 水煤氣轉化反應為： $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$ ，下列敘述何者錯誤？

(A) 在一定條件下，混合氣體的平均分子的相對質量不再改變，表明

已達到平衡狀態 (B)當一定條件下， H_2O 的生成速度與 CO 的消耗濃度相等，表明已達到平衡狀態 (C)增加水蒸氣的濃度，可提高 CO 的轉化率 (D)增加 CO 的濃度，可提高 CO 的轉化率

- 2、()在同溫同壓下，可逆反應： $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(g)}$ ，達到平衡時的氣體體積是最初體積的 1.3 倍，則 N_2O_4 的分解率是 (A)30% (B)60% (C)40% (D)47%
- 3、()下列反應 $\text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(g)} - Q$ ，在密閉容器中進行，達到平衡後，下列說法正確的是 (A)降低壓力，升高溫度有利於平衡向右移動 (B)增加 CO_2 或增加焦炭都能使平衡向右移動 (C)增大壓力，降低溫度有利於平衡向右移動 (D)壓力變化對平衡沒有影響
- 4、()下列何者不影響化學平衡？ (A)濃度 (B)溫度 (C)壓力 (D)觸媒
- 5、()在一密閉容器中，用等莫耳數的 A 和 B 發生如下反應： $A_{(g)} + 2B_{(g)} \rightleftharpoons 2C_{(g)}$ 反應達到平衡時，若混合氣體中 A 和 B 的莫耳數之和與 C 的莫耳數相等，則這時 A 的轉化率為 (A)40% (B)50% (C)60% (D)70%
- 6、()在一定溫度下，將 CO 和水蒸氣各 1 mol 放在密閉容器中反應：
 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 達平衡後測得 CO_2 為 0.6 mol，再通入 4 mol 水蒸氣，達新平衡後， CO_2 的莫耳數是 (A)等於 0.6 mol (B)等於 1 mol (C)大於 0.6 mol，小於 1 mol (D)大於 1 mol
- 7、()下列哪一項會影響 $\text{H}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HCl}_{(g)}$ 的化學平衡狀態？ (A) H_2 的純度 (B) Cl_2 的分壓 (C)溫度 (D) H_2 的分壓 (E)催化劑

多重選擇題

- 8、() 700 K 時，以下列五組不同莫耳數的各種氣體分別充入五個相同容積的真空容器中，依反應 $\text{CO}_{2(l)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ，達成平衡時，何者具有相同的平衡狀態？ (A) $n_{\text{CO}_2} = 3$ ， $n_{\text{H}_2} = 2$ ， $n_{\text{CO}} = 1$ ， $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ (B) $n_{\text{CO}_2} = 1$ ， $n_{\text{H}_2} = 1$ ， $n_{\text{CO}} = 2$ ， $n_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ (C) $n_{\text{CO}_2} = 0$ ， $n_{\text{H}_2} = 0$ ， $n_{\text{CO}} = 3$ ， $n_{\text{H}_2\text{O}} = 3$ (D) $n_{\text{CO}_2} = 3$ ， $n_{\text{H}_2} = 1$ ， $n_{\text{CO}} = 2$ ， $n_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ (E) $n_{\text{CO}_2} = 1$ ， $n_{\text{H}_2} = 2$ ， $n_{\text{CO}} = 3$ ， $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1$
- 9、() 下列反應在密閉容器中進行： $aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightleftharpoons mC_{(g)} + nD_{(g)}$ 表示其已達到平衡狀態的，以下敘述何者正確？ (A)平衡時的壓力與反應

起始的壓力之比為 $\frac{m+n}{a+b}$ (B)用物質 A 表示的反應速度與物質 C

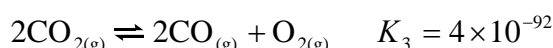
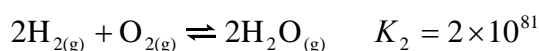
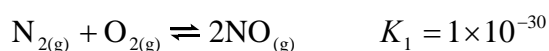
表示的反應速度之比為 $\frac{a}{m}$ (C)物質 B 的濃度不隨時間而改變

(D)單位時間內參加反應同時有 $x \text{ mol } B$ 生成

- 10、() X 和 Y 兩種物質混合後，所發生的反應按下式進行 $X + Y \rightarrow Z$ ，
 $Y + Z \rightarrow W + X + V$ ，由此作出的下列判斷正確的是 (A) X 是催化劑
 (B) Z 是催化劑 (C)該反應的化學方程式是 $2Y \rightarrow W + V$ (D)該反應的化學方程式是 $2Y + Z \rightarrow W + V$

填充題

- 11、平衡常數值大小，是衡量化學反應進行程度的標誌。在 25°C 時，下列反應的平衡常數如下：



(1)常溫下， NO 分解產生 O_2 反應的平衡常數表達式為_____。

(2)常溫下，水分解產生 O_2 ，此時平衡常數約為 $K =$ _____。

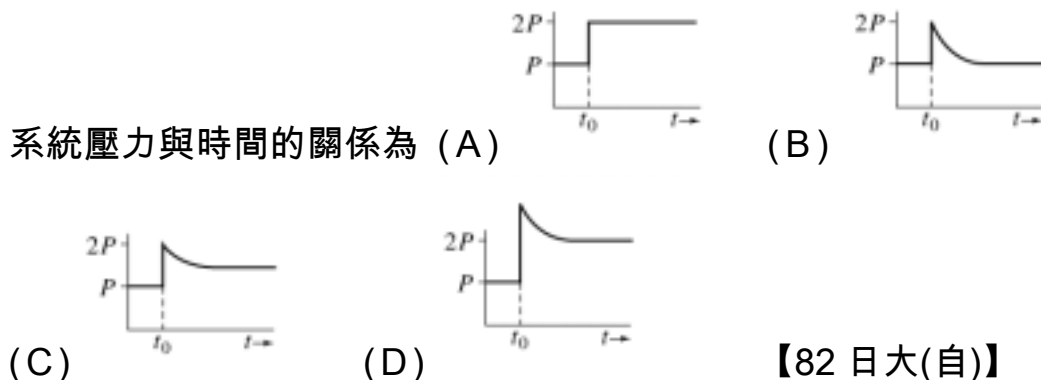
(3)常溫下， NO 、 H_2O 、 CO_2 三種化合物分解放出氧氣的傾向大小順序為_____。

(4)某市政府要求全市對所有汽車廢氣處理裝置完全改裝，以求除去 NO_x 、 CO ，改裝後的處理裝置主要是加入有效催化劑。根據上述材料分析使用催化劑除污染的可能性。_____。

2-2 平衡常數：

單一選擇題

- 1、()下列平衡系統中 $\text{CaCO}_{3(\text{s})} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(\text{s})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$ ，僅含有足量的 $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$ ， $\text{CaO}_{(\text{s})}$ 及 $\text{CO}_{2(\text{g})}$ 。原壓力為 P ，體積為 V ，在 t_0 時間，容器體積減半為 $\frac{1}{2}V$ ，並維持為 $\frac{1}{2}P$ ，若固體所佔體積可忽略，且溫度維持不變，則此



- 2、() 在 1100 K, $2\text{H}_{2(g)} + \text{NO}_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{N}_{2(g)}$ 的反應速率為 $r = k[\text{H}_2][\text{NO}]^2$, 以下的敘述, 何者錯誤? (A) k 稱為速率常數, 與溫度有關 (B) 反應總級數為 3 (C) 將 H_2 的分壓增加一倍, 反應速率會加倍 (D) 將 NO 的分壓增加一倍, 反應速率會加倍 【85 夜大】

- 3、() 一莫耳 NOCl 氣體在一升容器中加熱至 500 K 時, 有 9.0% 會分解成 NO 及 Cl_2 , 求此反應在 500 K 時的平衡常數(K_c), 反應方程式為:
 $2\text{NOCl} \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{Cl}_2$ (A) 4.4×10^{-4} (B) 4.4×10^{-3} (C) 2.2×10^{-3}
 (D) 8.9×10^{-3}

- 4、() 下列諸反應中, 何者有 $K_c = K_p (RT)^2$ 關係? (A) $\text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)}$
 (B) $4\text{HCl}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ (C) $\text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(g)}$
 (D) $\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(g)}$

- 5、() 於 800°C 時, $\text{CaCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ 之 $K_p = 190 \text{ mmHg}$, 今於 8.8 升真空容器中加入下列物質, 何者達平衡時壓力不可能維持 190 mmHg? ($\text{Ca}=40$) (A) 10 克 CaCO_3 及 0.44 克 CO_2 (B) 4.4 克 CO_2 及 5.6 克 CaO (C) 6.0 克 CaCO_3 及 5.6 克 CaO (D) 4.4 克 CO_2 及 0.56 克 CaO

計算題

- 6、某四氧化二氮氣體, 加熱至 60°C 後, 壓力為一大氣壓, 密度為 2.53 克/升
 (1) 試問此時四氧化二氮解離的百分率為何?
 (2) 寫出上述反應方程式, 並求其平衡常數 K_p 。
 (3) 繪出四氧化二氮的分子結構。

- 7、在 25°C 下 N_2O_4 解離成 NO_2 , 即 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, 試問(1)若達反應平衡時, N_2O_4

與 NO_2 之壓力分別為 0.69 atm ， 0.31 atm ，試求 K_p ；(2)若 N_2O_4 原有之壓力為 5 atm ，問達到平衡時，各分壓若干？

8、在氣相反應中，平衡常數 K_p 與 K_c 的關係式為：

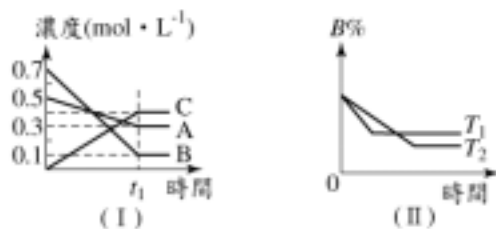
$$K_p = K_c (RT)^\Delta$$

若在 6.56 公升 的容器中放入 20.88 公克 的 PCl_5 ，加熱至 227°C 時系統總壓力為 1 atm ， PCl_5 的分解方程式為： $\text{PCl}_5 \rightarrow \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ ，則在此分解反應中，反應之平衡常數為多少？（ PCl_5 分子量： 208.8 ）

2-3 影響化學平衡狀態的因素：

單一選擇題

- () 在一個固定體積的密閉容器中，加入 2 mol A 和 1 mol B ，發生反應 $2\text{A}_{(\text{g})} + \text{B}_{(\text{g})} \rightleftharpoons 3\text{C}_{(\text{g})} + \text{D}_{(\text{g})}$ ，達到平衡時， C 的濃度為 wM 。若維持容器體積和溫度不變，按下列四種方法改變起始物質，達到平衡後， C 的濃度仍為 wM 的是 (A) $4 \text{ mol A} + 2 \text{ mol B}$ (B) $2 \text{ mol A} + 1 \text{ mol B} + 3 \text{ mol C} + 1 \text{ mol D}$ (C) $3 \text{ mol C} + 1 \text{ mol D} + 1 \text{ mol B}$ (D) $3 \text{ mol C} + 1 \text{ mol D}$
- () 在 $T^\circ\text{C}$ 時， A 氣體與 B 氣體發生反應生成 C 氣體，反應過程中 A 、 B 、 C 濃度變化如圖(I)所示。若保持其他條件不變，溫度分別為 T_1 和 T_2 時， B 的莫耳分率與時間關係如圖(II)所示，則下列結論正確的是 (A) 在 $(T_1+10) \text{ min}$ 時，保持其他條件不變，增大壓力，平衡向逆反應方向移動 (B) 其他條件不變，升高溫度，正、逆反應速度都增大，且 A 的轉化率增大 (C) 在 $T^\circ\text{C}$ 時，若由 $0.4M \text{ A}$ 和 $0.4M \text{ B}$ 和 $0.2M \text{ C}$ ，反應達平衡後， C 的濃度仍為 $0.4M$ (D) 在 $T^\circ\text{C}$ ($t+10$) min 時，保持壓力不變，加入惰性氣體，平衡不移動



- () 化合物 HIn 在水溶液中因存在以下電離平衡，故可用作酸鹼指示劑

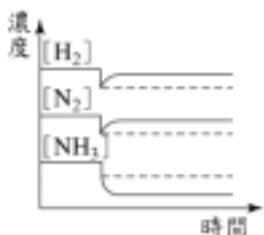
$$\text{HIn}(\text{溶液}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{溶液}) + \text{In}^-(\text{溶液})$$

紅色

黃色

濃度為 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的下列各溶液： \leftarrow 鹽酸， \uparrow 石灰水， \rightarrow NaCl 溶液， \downarrow NaHSO₄ 溶液， $^{\circ}$ NaHCO₃ 溶液， \pm 氨水，其中能使指示劑顯紅色的是 (A) $\leftarrow\downarrow^{\circ}$ (B) $\uparrow^{\circ}\pm$ (C) $\leftarrow\downarrow$ (D) $\uparrow\rightarrow\pm$

- 4、() 反應 $aA_{(g)} + bB_{(g)} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} eE_{(g)} + fF_{(g)} + \text{熱}$ ，則有關上式反應之敘述何者正確？
 (其中 k_1 、 k_2 分別表示正、逆反應之速率常數) (A)溫度上升， k_1 、 k_2 、 K_c (平衡常數)均增大 (B)加入催化劑， k_1 、 k_2 均增大，故 K_c 亦增大 (C)加熱， K_c 變小，但 k_1 、 k_2 增大 (D)降低溫度， k_2 變小而 k_1 變大，故 K_c 增大
- 5、() 圖是有關 $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ 平衡系中，因某種因素影響而引起之濃度變化，下列何種變因為正確？ (A)定溫定壓下，壓縮體積 (B)定溫定壓下，充入 He_(g) (C)定溫定容下，充入 He_(g) (D)定溫下，加入 NH_{3(g)}

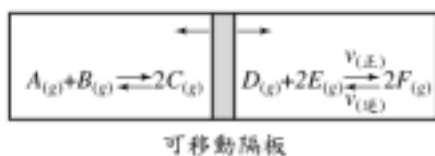


- 6、() 在工業上，甲醇可通過 CO 和 H₂ 在溫度為 400°C 和催化劑的作用下進行合成。 $CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)} + 92\text{kJ}$ ，設在一密閉反應器中反應達到平衡時，把溫度改為 450°C，則 (A)混合氣體中甲醛的含量增加 (B)氣體分子的總數升高 (C)正反應和逆反應的速度不變 (D)氣體混合物的總壓力降低
- 7、() 能用勒沙特列原理解釋的是 (A)由 SO₂ 和 O₂ 反應製造 SO₃ 使用催化劑 (B)燒粉碎的黃鐵礦有利於 SO₂ 的生成 (C)氫氣和氯氣混合見光爆炸 (D)把 FeCl₃ 溶液滴入沸水製 Fe(OH)₃ 膠體
- 8、() 在 $Fe^{3+} + SCN^{-} \rightleftharpoons FeSCN^{2+}$ 平衡系中，下列敘述何者正確？ (A)加入蒸餾水平衡向右移動 (B)加入 Fe(NO₃)₃ 平衡向右移動 (C)加入 NaSCN 平衡向左移動 (D)加入 NaOH 平衡不移動

填充題

- 1、在一個容積固定的反應器中，有一可左右滑動的密封隔板，兩側分別進行

如圖所示的可逆反應。各物質的起始加入量如下： A 、 B 和 C 均為 4.0 mol 、 D 為 6.5 mol 、 F 為 2.0 mol ，設 E 為 $x\text{ mol}$ 。當 x 在一定範圍內變化時，均可以通過調節反應器的溫度，使兩側反應都達到平衡，並且隔板恰好處於反應器的正中位置。請填寫以下空白：



- (1) 若 $x=4.5$ ，則右側反應在起始時向_____ (填「正反應」或「逆反應」) 方向進行。欲使起始反應維持向該方向進行，則 x 的最大取值應小於_____。
- (2) 若 x 分別為 4.5 和 5.0 ，則在這兩種情況下，當反應達平衡時， A 的莫耳數是否相等？_____ (填「相等」、「不相等」或「不能確定」)。其理由是：_____。

2-4 溶解度平衡：

單一選擇題

- () 向 5 mL NaCl 溶液裡滴入一滴 AgNO_3 溶液，出現白色沉澱，繼續加入一滴 KI 溶液，沉澱變成黃色，再加入一滴 Na_2S 溶液，沉澱又變成黑色，根據上述變化過程，分析此三種沉澱物的溶解度關係為
(A) $s(\text{AgCl})=s(\text{AgI})=s(\text{Ag}_2\text{S})$ (B) $s(\text{AgCl})<s(\text{AgI})<s(\text{Ag}_2\text{S})$
(C) $s(\text{AgCl})>s(\text{AgI})>s(\text{Ag}_2\text{S})$ (D) 因發生特殊反應，無法判斷
- () 氯化亞汞(Hg_2Cl_2)在水中的溶度積為 (A) $[\text{Hg}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2$ (B) $[\text{Hg}^+][\text{Cl}^-]$
(C) $[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2$ (D) $[\text{Hg}^+][\text{Cl}_2^{2-}]$
- () 在鉻酸銀水溶液中，可得到的最大銀離子濃度為何？ (A) $\sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{4}}$
(B) $2 \times \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{4}}$ (C) $\sqrt[3]{K_{\text{sp}}}$ (D) $\frac{1}{2} \times \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{4}}$
- () CuCl 與 AgCl 的溶度積分別為 1.2×10^{-6} 與 1.8×10^{-10} 。某一溶液含 0.10 M 的 Cu^+ 與 0.10 M 的 Ag^+ ，若欲利用沉澱法使 Cu^+ 與 Ag^+ 離子分離，則平衡時 Cl^- 離子的理想濃度應為 (A) $[\text{Cl}^-]<1.8 \times 10^{-10}$ (B) 1.2×10^{-6}
> $[\text{Cl}^-]>1.8 \times 10^{-10}$ (C) 1.2×10^{-5} > $[\text{Cl}^-]>1.8 \times 10^{-9}$ (D) $[\text{Cl}^-]>1.2 \times 10^{-5}$
- () 若 PbCl_2 在 $0.010\text{ MPb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的溶解度為 s (莫耳/升)，則 PbCl_2 的溶度積 K_{sp} 等於多少？ (A) $4s^3$ (B) $0.04s^2$ (C) $0.01s^3$

(D) $0.04s^2 + 4s^3$

- 6、() 假若溶液中某離子濃度降至 $10^{-6} M$ 以下時，即視為該離子已被沉澱完全，已知 $25^\circ C$ 時 $X(OH)_2$ 之 $K_{sp} = 10^{-18}$ ， $Y(OH)_2$ 之 $K_{sp} = 10^{-10}$ ；在含 $0.01 M X^{2+}$ 及 $0.01 M Y^{2+}$ 的混合溶液中，pH 值應控制在什麼範圍，才能將 X^{2+} 沉澱完全而與 Y^{2+} 分離？(A) $6 < pH < 10$ (B) $8 < pH < 10$ (C) $pH < 6$ 或 $pH > 12$ (D) $pH < 8$ 或 $pH > 10$
- 7、() $AgCl_{(s)}$ 之 K_{sp} 值在 $100^\circ C$ 時為 1.44×10^{-4} ，在室溫時為 1.44×10^{-10} ，今有 $100^\circ C$ 之飽和 $AgCl$ 溶液 100 mL，冷卻至室溫時，析出 $AgCl_{(s)}$ 之莫耳數為何？(A) 1.1×10^{-6} (B) 1.2×10^{-4} (C) 1.2×10^{-3} (D) 1.1×10^{-2}
- 8、() 已知 $AgCl$ 的 $K_{sp} = 2.0 \times 10^{-10}$ ， $Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$ $K = 8.0 \times 10^{-8}$ ，則欲完全溶解 0.02 莫耳 $AgCl_{(s)}$ ，至少需 6.0 M 氨水若干毫升？(A) 300 mL (B) 150 mL (C) 73 mL (D) 20 mL
- 9、() 化合物的離子濃度乘積 $> K_{sp}$ 時，該溶液為 (A) 過飽和溶液 (B) 飽和溶液 (C) 未飽和溶液 (D) 以上皆可能產生
- 10、() 將 0.1 莫耳 $AgCl_{(s)}$ 加到 1 升水中，當反應： $Ag_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^- \rightleftharpoons AgCl_{(s)}$ 達平衡後，下何何者能使 $AgCl_{(s)}$ 的重量減少？(已知 $AgCl$ 的 $K_{sp} = 1.7 \times 10^{-10}$ ； AgI 的 $K_{sp} = 8.3 \times 10^{-17}$) (A) 加入 1 升水 (B) 加入 0.01 莫耳 $AgNO_{3(s)}$ (C) 加入 10 滴濃 $NH_{3(aq)}$ (D) 加入 0.01 莫耳 $NaI_{(s)}$ (E) 加入 0.01 莫耳 $Ag_{(s)}$ 【90 日大】

多重選擇題

- 11、() $25^\circ C$ 時， $CaSO_4$ 和 Ag_2SO_4 的 K_{sp} 分別為 2.4×10^{-5} 和 1.2×10^{-5} ，下列敘述何者正確？(A) $CaSO_4$ 的溶解度為 Ag_2SO_4 的兩倍 (B) Ag_2SO_4 的溶解度大於 $CaSO_4$ 的溶解度 (C) 將 $CaSO_4$ 與 Ag_2SO_4 混合溶解時，兩者溶解度均與單獨溶解時相同 (D) $CaSO_4$ 與 Ag_2SO_4 溶解度相等 (E) Ag_2SO_4 的莫耳溶解度為 $CaSO_4$ 的 2.9 倍
- 12、() 已知 $PbCl_2$ 的 $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-4}$ 。將足量 $PbCl_2$ 固體溶解於 1 M $NaCl$ 水溶液中，取其澄清液 (A) 與等體積 3 M $NaCl$ 水溶液相混合，會有沉澱產生 (B) 與等體積 3 M $NaCl$ 水溶液相混合，溶液中殘餘鉛

離子濃度減至 $0.5 K_{sp}$ (C)與等體積 $3 M$ $NaCl$ 水溶液相混合，溶液中殘餘鉛離子濃度減至 $0.25 K_{sp}$ (D)與等體積水相混合，溶液中鉛離子濃度減至 $4 K_{sp}$ (E)與等體積水相混合，溶液中鉛離子濃度減至 $0.5 K_{sp}$

- 13、() 在 $AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ 反應中，哪些狀況可以增加 $AgCl_{(s)}$ 的溶解量？(A)加入 $NaCl_{(s)}$ (B)加入水 (C)加入 $NaI_{(s)}$ (D)加入 $NaBr_{(s)}$ (E)加入 $KNO_{3(s)}$ (提示： $Ag^+ + I^- \rightleftharpoons AgI \downarrow$ ， $Ag^+ + Br^- \rightleftharpoons AgBr \downarrow$)

計算題

- 14、12.0 莫耳氮和 32.0 莫耳氫裝於一個 4 升的堅固容器中，將此混合物維持於 638 K，一直到建立平衡。經分析得知，產生 16.0 莫耳氨。試求在此溫度時，反應的平衡常數。

答案

2-1 可逆反應與化學平衡

單一選擇題

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

多重選擇題

- 8、(BC) 9、(CD) 10、(AC)

填充題

- 11、(1) $K = \frac{[C_{N_2}] \cdot [C_{O_2}]}{[C_{NO}]^2}$ (2) 5×10^{-82} (3) $NO > H_2O > CO_2$

(4)根據環保要求對 NO_x 、 CO 污染氣的處理是化學學科應當考慮的問題，由於 NO 、 CO 與 O_2 反應進行的程度都很大，使用合適的催化劑加快反應速率，在水蒸氣存在下生成 CO_2 ，則基本上可除去污染氣體。

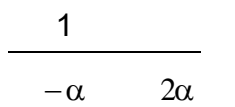
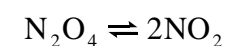
2-2 平衡常數：

單一選擇題

1、(B) 2、(D) 3、(A) 4、(D) 5、(D)

計算題

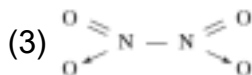
6、(1) $1 \times M = 2.53 \times 0.082 \times (273 + 60) \quad \therefore M = 69.1$



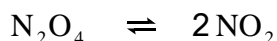
$$69.1 \times (1 - \alpha + 2\alpha) = 92 \quad \therefore \alpha = 0.33 \text{ (即解離度 33\%)}$$

(2) 方程式為 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{4(0.33)^2}{1-0.33^2} = 0.489 \text{ (atm)}$$



$$7、(1) K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(0.31)^2}{0.69} = 0.1393$$

(2) 令反應消耗 N_2O_4 x atm，則

原有 5 0

反應消耗 - x + $2x$ 達平衡時 5 - x 2 x

$$\text{則 } K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(2x)^2}{(5-x)} = 0.1393$$

解得 $x = 0.4$ atm，則達平衡時

$$P_{\text{NO}_2} = 0.8 \text{ atm}, \quad P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 4.6 \text{ atm}$$

$$8、PV = nRT \quad \therefore 1 \times 6.56 = n \times 0.082 \times (227 + 273)$$

 $n = 0.16$ 莫耳

$$\frac{20.88}{208.8} = 0.1 \text{ 莫耳 } \text{PCl}_5$$

莫耳數：0.1 - x x x

∴ 平衡濃度： $[\text{PCl}_5] = 0.04 / 6.56 = 0.006 (M)$ ，

$$[\text{PCl}_3] = 0.06 / 6.56 = 0.009 (M) = [\text{Cl}_2]$$

$$K_c = \frac{0.009 \times 0.009}{0.006} = 0.014$$

∴ 總莫耳數： $(0.1-x) + x + x = 0.16$

$$x = 0.06$$

2-3 影響化學平衡狀態的因素：

單一選擇題

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

填充題

9、(1)正反應；7.0

(2)不相等；因為這是在兩個不同溫度下達到的化學平衡，兩種情況的平衡態並不相同，所以它們 A 的莫耳數也不相同

2-4 溶解度平衡：

一. 單一選擇題 (每題 0 分)

1、(C) 2、(C) 3、(B) 4、(C) 5、(D) 6、(B) 7、(C) 8、(C) 9、
(A) 10、(ACD)

二. 多重選擇題 (每題 0 分)

11、(BE) 12、(ACE) 13、(BCD)

三. 計算題 (每題 0 分)

14、 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$

初 $\frac{12}{4}$ $\frac{32}{4}$

$$\begin{array}{ccc} \text{平衡} & \frac{4}{4} & \frac{8}{4} & \frac{16}{4} \\ & =1\text{ }M & 2\text{ }M & 4\text{ }M \end{array}$$
$$K_c = \frac{(\text{NH}_3)^2}{(\text{N}_2)(\text{H}_2)^3} = \frac{(4)^2}{(1)^1 \cdot (2)^3} = 2M^{-2}$$