

S.6S

24/11/2008

1. 考慮以下氣態平衡 (gaseous equilibrium) :



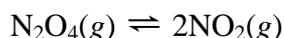
預測下列各反應狀態 (reacting conditions) 的改變，對以上反應的平衡位置 (position of equilibrium) 會有甚麼影響。

並以反應速率 (rate of reaction) 的變化解釋你的答案。

- (a) 增加溫度 (temperature)
- (b) 增加總壓強 (pressure)
- (c) 加入少量的  $\text{Cl}_2(\text{g})$
- (d) 加入少量的  $\text{PCl}_5(\text{g})$
- (e) 加入合適的正催化劑 (positive catalyst)

2. 在  $140^\circ\text{C}$  以下，氣態的氧化氮(IV) (gaseous nitrogen(VI) oxide)， $\text{NO}_2$  是由  $\text{NO}_2(\text{g})$  與  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  的平衡混合物組成的。

- (a) 試指示涉及在平衡中的兩種物質的顏色。
- (b) (i) 當  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  及  $\text{NO}_2(\text{g})$  的平衡混合物由室溫開始加熱至  $100^\circ\text{C}$ ，顏色便會變深。而冷卻時顏色便會轉淡。下列反應的  $\Delta H$  是正號還是負號？



- (ii) 若增加對該平衡混合物的壓強，它的顏色有甚麼變化？
- (c) 試述下列的改變時平衡常數的值和  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  及  $\text{NO}_2(\text{g})$  的平衡濃度有甚麼影響？
  - (i) 該平衡混合物 (equilibrium mixture) 的體積減半；
  - (ii) 對平衡混合物加熱。

在一測定下列可逆反應 (reversible reaction) 的平衡常數 (equilibrium constant)， $K_c$  的實驗中，



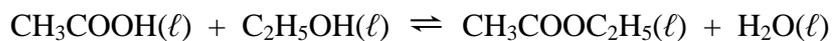
將 0.21 g 碘化氫 (hydrogen iodide) 放在體積為  $100 \text{ cm}^3$  的球形瓶 (spherical vessel) 中，然後加熱至  $530^\circ\text{C}$ 。然後將此瓶放入碘化鉀溶液中打破。其中的碘 (iodine) 需  $4.0 \text{ cm}^3$  0.1 M 硫代硫酸鈉溶液 (sodium thiosulphate solution) 與它反應。

- (d) 雖然我們想測量在  $530^\circ\text{C}$  的碘量，但為何在室溫下吸收碘仍可接受？
- (e) 由上述資料，計算上述平衡在  $530^\circ\text{C}$  的平衡常數。
- (f) 若該球形瓶的體積由  $100 \text{ cm}^3$  增至  $200 \text{ cm}^3$ ，問下列各項的值與前者比較有何變化？
  - (i) 在平衡時碘的摩爾數 (mole number)。
  - (ii) 此反應的平衡常數。

試簡單解釋你的答案。

3. 一元酸 (monobasic acid) X (摩爾質量 (molar mass) =  $125 \text{ g mol}^{-1}$ ) 能夠在水和苯 (benzene) 中溶解。把 3 g 的 X 與  $50 \text{ cm}^3$  的苯和  $50 \text{ cm}^3$  的水搖勻，直至完全溶解，發現  $25.0 \text{ cm}^3$  的水溶液層 (aqueous layer) 需要  $17.5 \text{ cm}^3$  的 0.5 M 氫氧化鈉 (sodium hydroxide) 水溶液來中和 (neutralise)。計算 X 在水與苯之間的分配系數 (distribution coefficient)。

4. (e) 乙酸 (ethanoic acid) 與乙醇 (ethanol) 的反應可以用下列方程式表示：



12.01 g 的乙酸與 4.61 g 的乙醇在有催化劑 (catalyst) 的情況下反應。在 298 K，當反應達到平衡時，5.04 g 的乙酸已經反應。

- (i) 寫出使這反應依正向進行的一個合適催化劑的名稱。
- (ii) 計算這反應在 298 K 時的平衡常數 ( $K_c$ )。
- (iii) 要再使 0.60 g 的乙酸發生反應，需要另外加入多少質量的乙醇？
- (iv) 加入更多同一的催化劑會否影響  $K_c$  的值？請解釋。

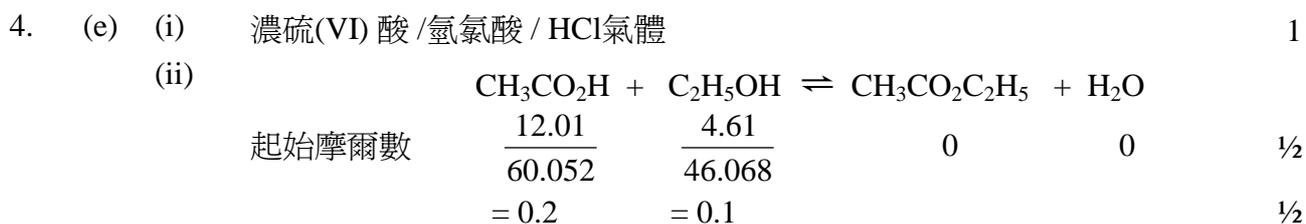
(7 分)

1. (a) 增加反應體系的溫度，將會增加正反應速率和逆反應速率。而正反應為吸熱反應，溫度提升將使正反應速率增加幅度較大。故此平衡位置向右轉移。
  - (b) 增加總壓強令反應體系的各氣態物種濃度增加，正反應速率和逆反應速率同時增加。而逆反應產生較少分子，故逆反應速率增加較高。故此平衡位置向左轉移。
  - (c) 加入少量的  $\text{Cl}_2(g)$  會使體系的逆反應速率增加，從而使平衡位置向左轉移。
  - (d) 加入少量的  $\text{PCl}_5(g)$  會使體系的正反應速率增加，從而使平衡位置向右轉移。
  - (e) 加入合適的正催化劑會同時令體系的正反應速率和逆反應速率增加。增加速率的程度相同，平衡位置保持不變。
2. (a)  $\text{NO}_2(g)$  —— 紅棕色， $\text{N}_2\text{O}_4(g)$  —— 無色或淺黃色
  - (b) (i) 加熱時，平衡位置向  $\text{NO}_2(g)$  的一方移動。即加熱會向吸熱的一方移動，所以  $\Delta H$  是正值。
  - (ii) 增加壓強時，平衡混合物的顏色會先變深 (體積減少的緣故)，但隨後顏色會稍微變淡 (平衡位置向  $\text{N}_2\text{O}_4(g)$  一方移動)。
  - (c) (i) 平衡常數值不變。  
體積減半 (壓強增大)，平衡位置向  
 $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$   
右移。但兩者的濃度都增大，因為體積減少的緣故。
  - (ii)  $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$  正向：吸熱 逆熱：放熱  
將平衡混合物加熱，平衡位置向吸熱的一方移動，所以  
—— 平衡常數增大  
——  $\text{NO}_2$  的平衡濃度增加， $\text{N}_2\text{O}_4$  的平衡濃度減少。
  - (d) 因為我們假設平衡位置的移動是需要一段時間。所以我們只需迅速用碘化鉀將碘吸收，其誤差仍可接受。
  - (e)  $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$   
 $\text{I}_2$  的摩爾數 =  $0.1 \times 4 \times 10^{-3} \times 0.5 = 2 \times 10^{-4} \text{ mol}$   
原來  $\text{HI}$  的摩爾數 =  $1.64 \times 10^{-3} \text{ mol}$   
 $\therefore$  
$$2\text{HI}(g) \rightleftharpoons \text{H}_2(g) + \text{I}_2(g)$$

$1.64 \times 10^{-3}$	$0$	$0$
$1.64 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$

  
 $\therefore K_c = (2 \times 10^{-4})^2 / (1.44 \times 10^{-3})^2 = 0.0193$
  - (f) (i) 碘的摩爾數不變。因為反應方程式兩邊氣態物的分子數相同，減壓對平衡位置並無影響。
  - (ii) 平衡常數不變。因為平衡常數是溫度的函數。

3. 在滴定中，NaOH(aq) 的摩爾數 =  $0.5 \text{ M} \times 17.5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$   
 $= 8.75 \times 10^{-3} \text{ mol}$   
X 在  $25 \text{ cm}^3$  水溶液層中的摩爾數 =  $8.75 \times 10^{-3} \text{ mol}$   
在分配平衡，X 在  $50 \text{ cm}^3$  水溶液層中的摩爾數 =  $8.75 \times 10^{-3} \times 2 \text{ mol}$   
 $= 0.0175 \text{ mol}$   
水溶液層中的 [X] =  $\frac{0.0175 \text{ mol}}{50 \times 10^{-3} \text{ dm}^3}$   
 $= 0.35 \text{ M}$   
X 的總摩爾數 =  $\frac{3 \text{ g}}{125 \text{ g mol}^{-1}}$   
 $= 0.024 \text{ mol}$   
X 在苯中的摩爾數 =  $(0.024 - 0.0175) \text{ mol}$   
 $= 6.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$   
苯層中的 [X] =  $\frac{6.5 \times 10^{-3} \text{ mol}}{50 \times 10^{-3} \text{ dm}^3}$   
 $= 0.13 \text{ M}$   
 $K_D = \frac{\text{苯層中的 [X]}}{\text{水層中的 [X]}}$   
 $= \frac{0.13 \text{ M}}{0.35 \text{ M}}$   
 $= 0.371$

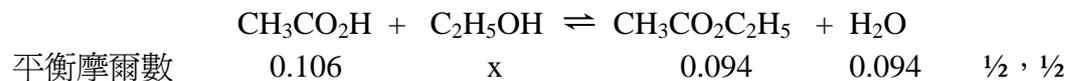


平衡摩爾數	$\frac{12.01 - 5.04}{60.052}$	$0.1 - 0.084$	$0.084$	$0.084$	$\frac{1}{2}$
	$= 0.116$	$= 0.016$			$\frac{1}{2}$

$$K_c = \frac{(0.084)^2}{0.116 \times 0.016} = 3.80 \quad (\text{沒有單位}) \quad (\text{接受 } 3.70 - 3.80) \quad 1$$

(答案數值給  $\frac{1}{2}$  分；單位給  $\frac{1}{2}$  分。)

(iii) 0.6g 的 乙酸 = 0.01 mol



$$3.80 = \frac{(0.094)^2}{0.106 x}$$

$$\therefore x = 0.0219 \text{ mol} \quad \frac{1}{2}$$

所以需要加 0.016 mol 的 乙醇 = 0.74 g  $\frac{1}{2}$

(接受 0.732 - 0.742)

(iv) 不會。  $\frac{1}{2}$

催化劑只會影響反應的速率，而正反應和逆反應的影響相同。  $\frac{1}{2}$