



平衡常數

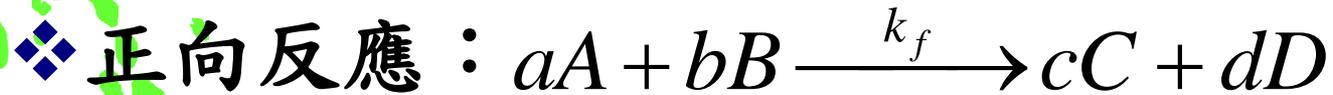


課程大綱

- ★ 平衡常數的表示法
 - ★ 平衡常數的種類
 - ★ 平衡常數與反應方程式
 - ★ 平衡常數的大小
 - ★ 預測反應的方向
- 

化學反應

★ 化學基本反應式



$$R_f = -\frac{d[A]}{dt} = k_f [A]^a [B]^b$$



$$R_r = \frac{d[A]}{dt} = k_r [C]^c [D]^d$$

化學反應

● 達平衡時，正逆反應速率相等

$$R_f = R_r$$

$$k_f [A]^a [B]^b = k_r [C]^c [D]^d$$

$$K_C = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

速率常數與平衡常數的說明

- ★ 速率常數(k_f 、 k_r)會隨溫度、反應物種類、溶劑種類、催化劑而變。
- ★ 平衡常數(K_C)只隨溫度反應物種類及溶劑種類而變。



平衡常數

在一定的溫度、壓力下，可逆反應達到平衡時，生成物濃度的乘積除以反應物濃度的乘積為一常數，此常數稱為該溫度及壓力下的平衡常數。

平衡常數的寫法4-1

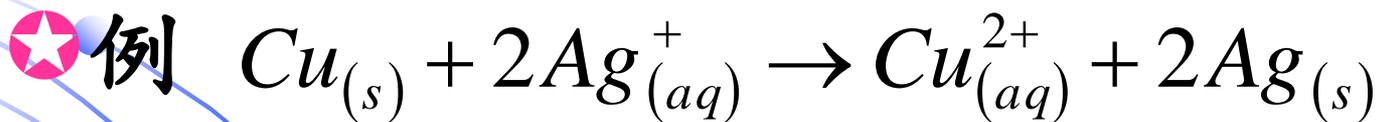
★ 溶液中的反應，當溶質的濃度不太大時，溶劑的濃度為一定值。

★ 例 $2CrO_4^{2-}(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow Cr_2O_7^{2-}(aq) + H_2O(l)$

$$K_C = \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[CrO_4^{2-}]^2 [H^+]^2}$$

平衡常數的寫法4-2

★ 固體濃度由其密度決定，而各固體的密度皆為常數，故可將固體濃度並於平衡常數中，平衡常數不必列出固體。



$$K_c = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}$$

平衡常數的寫法4-3

★ 反應方程式中有液態純物質時，則其濃度為定值，可將其濃度併入 K_C 中。

★ 例 $CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} + H_2O_{(l)}$

$$K_C = \frac{[CO]}{[CO_2][H_2]}$$

平衡常數的寫法4-4

★ 反應不是在水中進行，且反應會生成水時，水的濃度應列入平衡定律式中。

★ 例 $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$

$$K_C = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$$

平衡常數例題

已知 $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ 於 25°C 達平衡時，

$$[N_2O_4] = 4.27 \times 10^{-2} \text{M}, [NO_2] = 1.41 \times 10^{-2} \text{M},$$

求此反應於 25°C 時之平衡常數 K_c ?

解：

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(1.41 \times 10^{-2})^2}{4.27 \times 10^{-2}} = 4.66 \times 10^{-3} \text{M}$$

平衡常數的種類

★ K_c : 濃度平衡常數，以體積莫耳濃度表示各成分的濃度，氣相或液相平衡均可以適用。

❖ 單位： $(\text{mol/L})^{\Delta n}$

★ K_p : 壓力平衡常數，以分壓表示各成分的濃度，僅氣相平衡可以用。

❖ 單位： $(\text{atm})^{\Delta n}$

平衡常數的大小2-1

- ★ **K**值隨溫度反應物種類而變與濃度、壓力、催化劑無關。
- ★ 若正反應為吸熱反應，則溫度升高，**K**值越大。
- ★ 若正反應為放熱反應，則溫度升高，**K**值越小。
- ★ 若反應熱為零，則**K**值不變。

平衡常數的大小2-2

- ★ 平衡常數很大，表生成物的濃度或分壓較反應物為大。所以 K_c 值愈大，反應欲趨向完全，即反應向右的趨勢愈大，產物愈多。
- ★ 平衡常數的大小與反應速率的快慢無關。

K_p 與 K_c 的關係

以 $aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightleftharpoons cC_{(g)} + dD_{(g)}$ 為例

故 $\because PV = nRT \therefore P = \frac{n}{V} RT$

$$P_A = [A]RT; P_B = [B]RT$$

$$P_C = [C]RT; P_D = [D]RT$$

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d (RT)^{c+d}}{[A]^a [B]^b (RT)^{a+b}}$$

$$= K_c (RT)^{(c+d)-(a+b)} = K_c (RT)^{\Delta n}$$

若 $\Delta n=0$ ，則 $K_p=K_c$



平衡常數的應用

★ 預測反應中，反應物變成生成物的傾向。

★ 判斷反應是否已達平衡。





預測反應中，反應物變成生成物的傾向

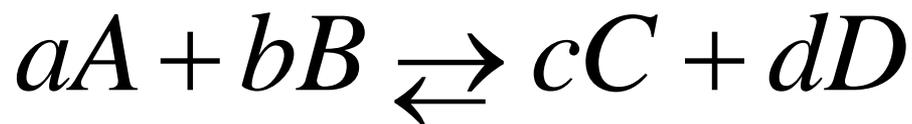
★ K 值大($K > 1$)，則正反應趨向於完成。



★ K 值小($K < 1$)，則正反應不易進行。

判斷反應是否已達平衡 (即反應的方向)

★定溫下，各物系中各成分的濃度積比(Q)



$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

判斷反應是否已達平衡 (即反應的方向)

- ★ 若 $Q=K$ ，反應已達平衡狀態。
- ★ 若 $Q>K$ ，反應未達平衡，反應由右向左進行以減少 Q 值。
- ★ 若 $Q<K$ ，反應未達平衡，反應由左向右進行以增加 Q 值。

例題

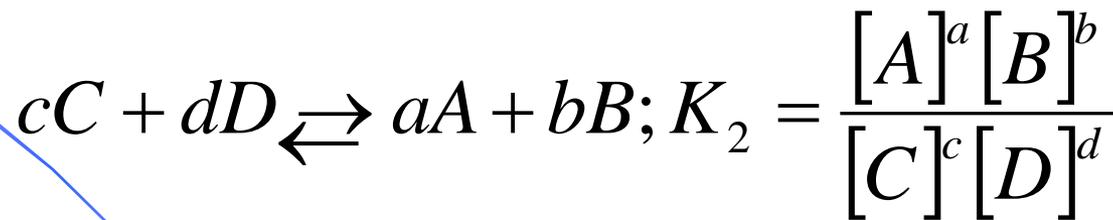
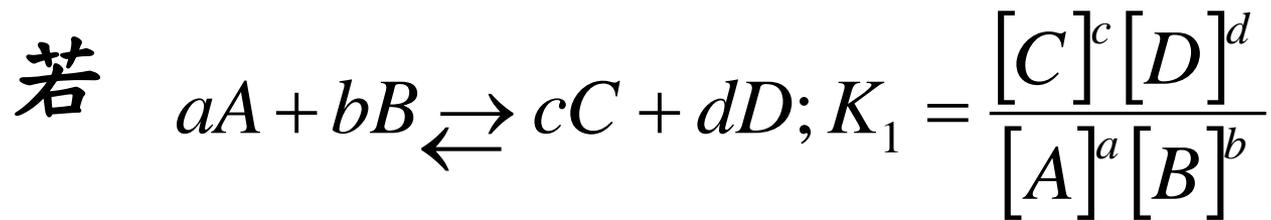
★ 某溫度下， $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$ 的平衡常數為20，今在10升容器中裝入CO 4mol、 O_2 6mol及 CO_2 8mol時的反應方向為何？

解：
$$Q = \frac{[CO_2]^2}{[CO]^2 [O_2]} = \frac{\left[\frac{8}{10}\right]^2}{\left[\frac{4}{10}\right]^2 \left[\frac{6}{10}\right]} = 6.67$$

$\because Q < K$ ，表示反應還未達平衡
故反應仍向右進行

平衡常數與反應方程式的關係

★ 正反應的平衡常數與逆反應的平衡常數互為倒數



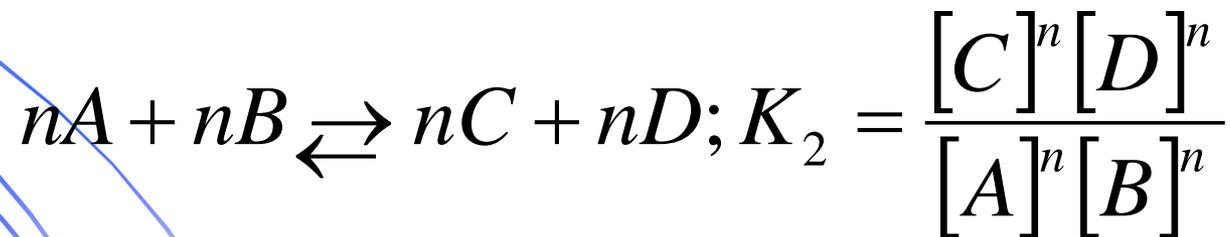
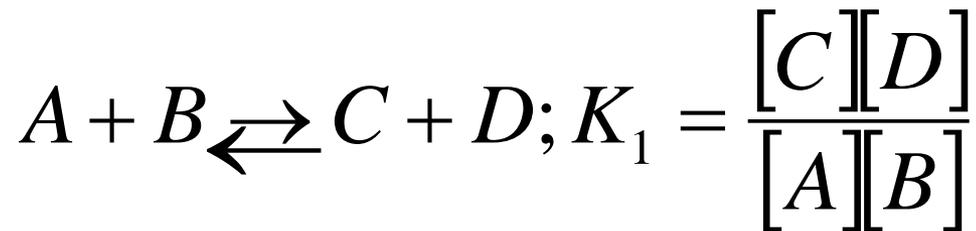
則

K_1 為 K_2 的倒數，即 $K_1 = \frac{1}{K_2}$

平衡常數與反應方程式的關係

★ 方程式兩邊乘以n，則平衡常數變為原平衡常數的n次方

若

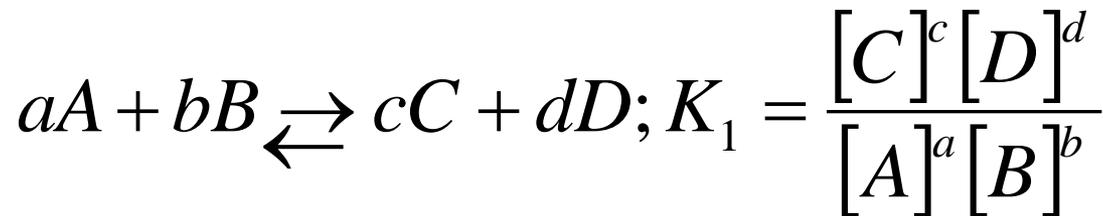


$$\text{即 } K_2 = (K_1)^n$$

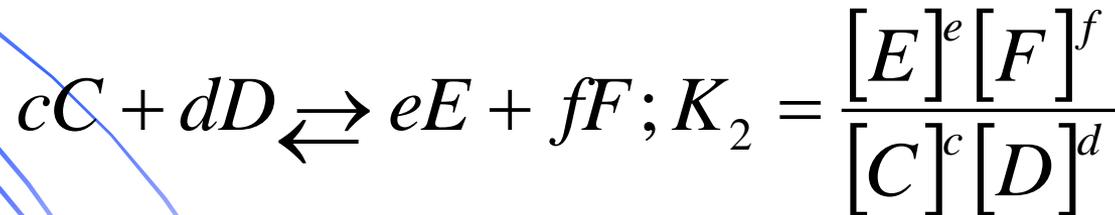
平衡常數與反應方程式的關係

★ 數個方程式相加得一新方程式，此新方程式的平衡常數為原來數個方程式的平衡常數的乘積

若

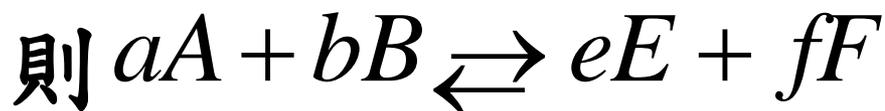


則



平衡常數與反應方程式的關係

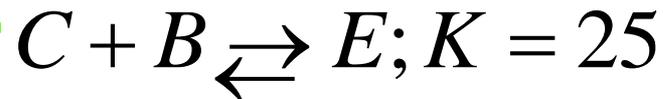
數個方程式相加得一新方程式，此新方程式的平衡常數為原來數個方程式的平衡常數的乘積



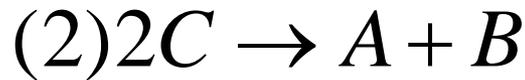
$$K_3 = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \times \frac{[E]^e [F]^f}{[C]^c [D]^d} = \frac{[E]^e [F]^f}{[A]^a [B]^b}$$

$$\text{即 } K_3 = K_1 \times K_2$$

例題



則(1) $\frac{1}{2}A + \frac{1}{2}B \rightarrow C$ 的K為何

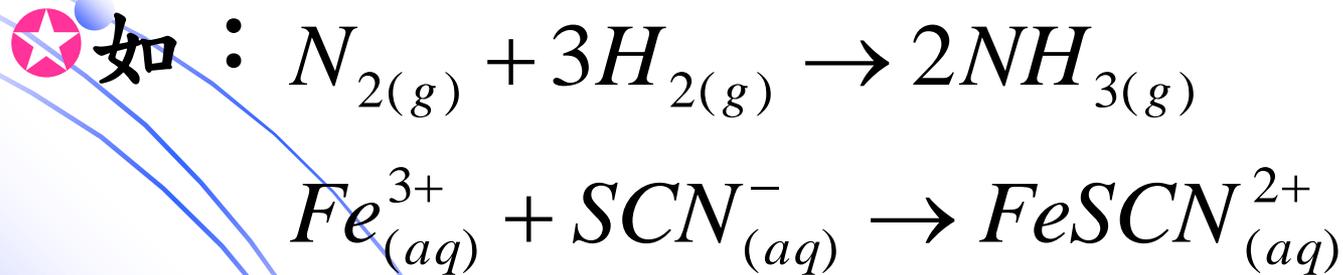


解：(1) $K = (8)^{\frac{1}{2}} = 2\sqrt{2}$ (2) $K = \frac{1}{8}$

(3) $K = 8 \times 25 = 200$

均勻系平衡

- ★ 平衡系統中，只有一相存在者，稱之均勻系平衡。
- ★ 常見的均勻系平衡有氣相系的平衡及液相系的平衡。



非均勻系平衡

★ 平衡系統中，有二相或多個相存在者，稱之非均勻系平衡。

★ 常見的非均勻系平衡有固-氣相系的平衡及固-液相系的平衡。

★ 如：

