

化學 基礎講義

化學平衡與平衡常數 K_c

信望愛文教基金會 · 化學種子教師團隊

7-2 化學平衡與平衡常數

7-2.1 平衡常數

1. 反應商數(Q)

設一反應: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, 我們定義其反應商數為 $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

2. 平衡常數(K)

- a. 定溫時, 當反應達平衡, 則平衡方程式中各物質的量為定值, 此時反應商數亦保持定值, 我們稱達平衡時的反應商數為這個反應在此溫度下的平衡常數:

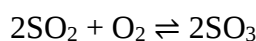
$$K_c = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b} \quad \text{或} \quad K_p = \frac{P_{eq}^c P_{eq}^d}{P_{eq}^a P_{eq}^b} \quad (\text{平衡常數通常不附單位})$$

若各物質的量已濃度表示, 則 K 值已 K_c 表示;

若各物質的量已分壓表示, 則 K 值已 K_p 表示

b. K_c 與 K_p 的關係

若一化學反應為氣相的勻相反應, 可以 K_p 代替 K_c , 例如:



$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 [O_2]}, \quad \text{由 } PV=nRT \text{ 可知 } n/V=P/RT, \text{ 代入 } K_c \text{ 公式中:}$$

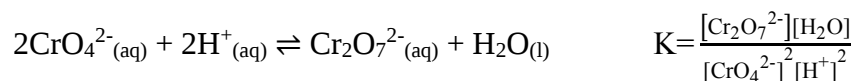
可得 $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$, Δn = 氣體生成物平衡係數和 - 氣體反應物平衡係數和。

3. 平衡常數的簡化

非勻相系統中, 由於固體及液體純質的濃度為定值, 因此書寫平衡定律式時, 均可檢化而不列入式中, 如下所述:

a. 水溶液中的勻相反應

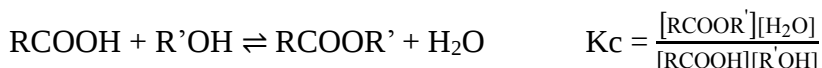
- I. 若反應式中出现水, 因為水作為溶劑其濃度變化很小, 所以 $[H_2O]$ 式為定值, 併入常數中, 不出現於平衡常數式。例如:



因為 $[\text{H}_2\text{O}]$ 視為常數，所以 $\frac{K}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2}$

因此 $K' = K_c = \frac{K}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2}$

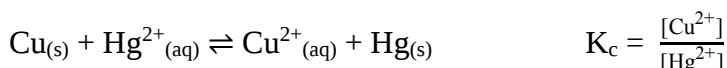
II. 若水非溶劑，方程式中水為反應物或生成物，則水的濃度會有顯著的改變， $[\text{H}_2\text{O}]$ 應出現於平衡常數式中。例如酯化反應：



$[\text{H}_2\text{O}]$ 不可忽略。

b. 非勻相反應

若一個平衡系統發生於兩相以上，稱為非勻相的平衡。平衡式中，溶劑、固體的濃度由於變化不顯著，所以併入常數中。例如反應：



7-2.2 平衡常數的意義

1. 平衡常數的數學意義

- 正逆反應的平衡常數互為倒數。
- 反應式 $\times n$ 倍，平衡常數變為 n 次方倍。
- 一個反應為數個反應式的和，其平衡常數為各個反應平衡常數的乘積。

2. 平衡常數的化學意義

a. 判斷反應進行的程度

- K 值越大，代表反應相右傾向愈大，愈趨近相右完全。(向某邊反應的傾向越大不代表向某邊反應的速率越大)
- 一般而言， $K_c > 10^3$ 時，代表平衡利於箭號右邊的生成物，達平衡時系統中的反應物濃度很小。例如臭氧和氧的平衡系統：



在 2000 K 時 $K_c = 4.17 \times 10^{-14}$ ，由 2mol 臭氧反應達平衡時，生成的氧氣幾乎為 3mol，剩下的臭氧幾乎為零。所以平衡常數極大的反應可以視為完全反應。

- III. 當 $K_c < 10^{-3}$ 時，代表反應利於向左，大部分的反应物並不會反應，故 K 值很小的反應，其逆反應的 K 值會很大(倒數)，可視其逆反應為完全反應。
- IV. 若 $10^{-3} < K_c < 10^3$ ，則反應達平衡時，反應物與生成物均有相當的量存在於系統中。
- V. 平衡常數的大小可供預測反應進行的程度，但無法由平衡常數得知反應速率快慢。

b. 預測反應進行的方向

於反應進行一段時間後，將系統中的各物質的濃度帶入反應商數式子中，得 Q 值。若 $Q=K$ ，則反應已達平衡；若 $Q \neq K$ ，則可由 Q 與 K 的大小預測系統淨反應進行的方向。

- I. 若 $Q < K$ ，系統淨反應向右(正反應速率 $>$ 逆反應速率)， Q 值不斷增加直到 $Q=K$ 為止
- II. 若 $Q=K$ ，則反應已達平衡(正反應速率 = 逆反應速率)
- III. 若 $Q > K$ ，系統淨反應向左(正反應速率 $<$ 逆反應速率)， Q 值不斷減少直到 $Q=K$ 為止。