

. 平衡常數

壹. 平衡常數：對 $aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightleftharpoons cC_{(g)} + dD_{(g)}$ 之平衡系而言。

1. 平衡常數 (K) 之定義：於一平衡式各產物濃度的係數幕次的乘積對各反應物濃度係數的幕次的乘積的商。

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k \text{ (正反應速率常數)}}{k' \text{ (逆反應速率常數)}}$$

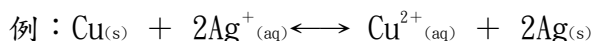
$$K_p = \frac{[P_c]^c [P_d]^d}{[P_A]^a [P_B]^b} \quad \text{壓力平衡常數}$$

$$K_x = \frac{(X_c)^c (X_d)^d}{(X_A)^a (X_B)^b} \quad \text{莫耳分率平衡常數}$$

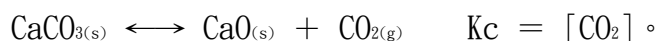
- (1) 上式稱為平衡常數式或平衡定律式，其幕次為其係數，不必由實驗而得。
- (2) 只要溫度一定，則平衡常數為定值。
- (3) K_c 稱為濃度平衡常數， K_p 稱為壓力平衡常數， K_x 稱為莫耳分率平衡常數。
- (4) 平衡常數僅與物質之本性(包含溶劑)、溫度等有關。

2. 平衡常數式的寫法：

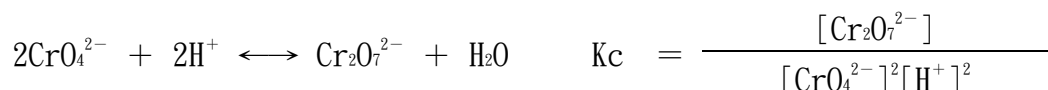
- (1) 固體濃度由其密度決定，而各固體之密度各為常數，故可將固體濃度併於平衡常數中，平衡定律式中不必列出固體。



其平衡定律式並非 $K_c = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Ag}]^2}{[\text{Cu}][\text{Ag}^+]^2}$ 而是 $K_c = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$

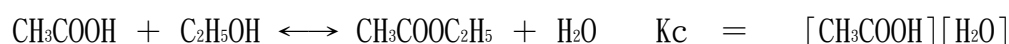


- (2) 於稀薄水溶液之反應，水之濃度變化甚微可視為一常數，故常可將水之濃度併於平衡常數中，平衡常數式中不必列出水。例：



- (3) 若非稀薄水溶液，水之濃度不再是定值，故必須表示在平衡常數式中。

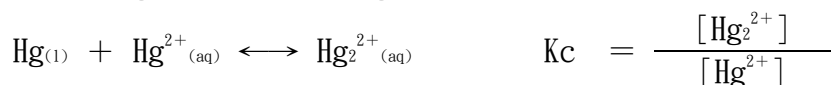
例：乙酸與乙醇產生乙酸乙酯和水，稱為「酯化反應」。



平衡常數

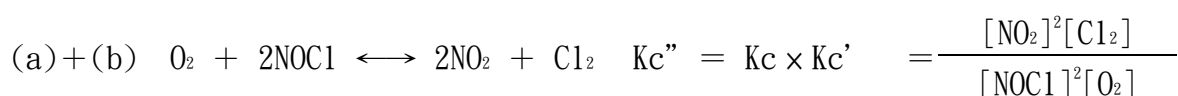


(4) 反應式中有純液體時因其濃度為定值，可將其濃度併入Kc中。

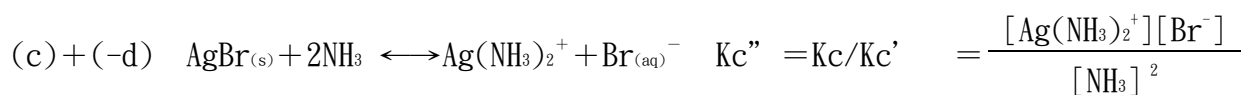


3. 平衡常數的性質：

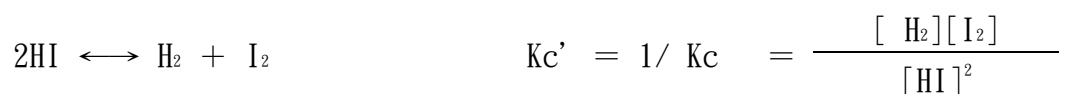
(1) 方程式相加，平衡常數相乘：



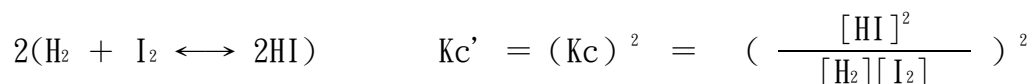
(2) 方程式相減，平衡常數相除：



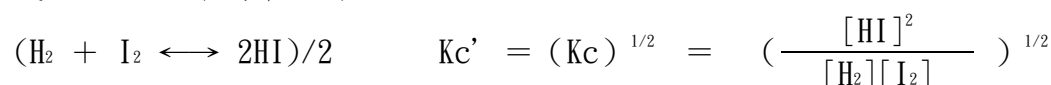
(3) 方程式逆寫，平衡常數倒數：



(4) 方程式 n 倍，平衡常數 n 次方：



(5) 方程式 1/n 倍，平衡常數開 n 次方：



4. 平衡常數的應用：

(1) 利用 K 值可判斷平衡與否(預言反應進行的方向)：反應 $Aa + bB \rightleftharpoons cC + dD$

定溫下(未達平衡時)，各成分物種濃度依平衡定律式之比值，謂之「反應商」。

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

① 若 $Q > K_c$ ：表產物濃度「太高」而反應物濃度「太低」，不能呈平衡。此時反應會向「反應物」一方進行，直至 $Q = K_c$ 而達平衡為止。

② 若 $Q < K_c$ ：表產物濃度「太低」而反應物濃度「太高」，不能呈平衡。此時反應會向「產物」一方進行，直至 $Q = K_c$ 而達平衡為止。

(2) 平衡常數的大小是衡量可逆反應完成程度的一種量度。

① 平衡常數大，表示反應到達平衡時，反應物大部分轉化為生成物。

② 平衡常數小，表示反應到達平衡時，只有很少部分的反應物轉化為生成物。

③ 由平衡常數無法預測反應速率之大小。

5. 平衡常數之種類： K_c 、 K_p 、 K_x 、...等。

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = K_x \times P_t^{\Delta n}$$

$$\Delta n = \text{生成物氣體總莫耳數} - \text{反應物氣體總莫耳數}$$

(1) (證明) $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$

對反應 $aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightleftharpoons cC_{(g)} + dD_{(g)}$ 而言，由理想氣體方程式

$$PV = nRT \rightarrow P = nRT/V = [M]RT \text{ 代入 } K_c = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$$

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{[P_c]^c [P_d]^d}{[P_A]^a [P_B]^b} = \frac{[M_c RT]^c [M_d RT]^d}{[M_A RT]^a [M_B RT]^b} \\ &= \frac{[C]^c [D]^d (RT)^{c+d}}{[A]^a [B]^b (RT)^{a+b}} = K_c (RT)^{(c+d)-(a+b)} = K_c (RT)^{\Delta n} \end{aligned}$$

(2) $K_p = K_x \times P_t^{\Delta n}$ (K_x 不常用。)

$$\text{利用 } X_A = \frac{P_A}{P_t} \quad X_B = \frac{P_B}{P_t} \quad X_C = \frac{P_C}{P_t} \quad X_D = \frac{P_D}{P_t}$$

$$\text{帶入 } K_p \text{ 可得 } K_p = K_x \times P_t^{\Delta n}$$

貳. 平衡常數的計算

1. 計算原則：列出平衡方程式(並標明狀態) → 寫出平衡常數式，利用題意及方程式列出各成分濃度(未知量設為x) → 代入平衡定律式 → 解方程式或求平衡常數。

2. 單位：

(1) $K_p \rightarrow (\text{atm})^{\Delta n}$ ， K_p 值一定要附上單位。

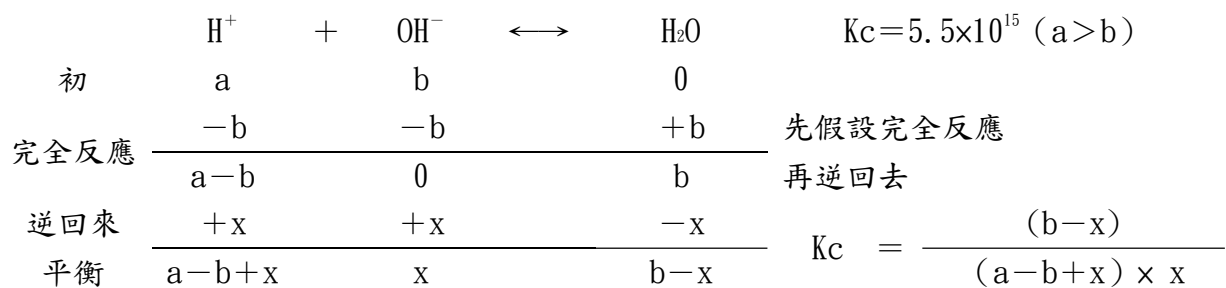
(2) $K_c \rightarrow M^{\Delta n}$ ， K_c 值單位通常可以省略。

3. 計算類型

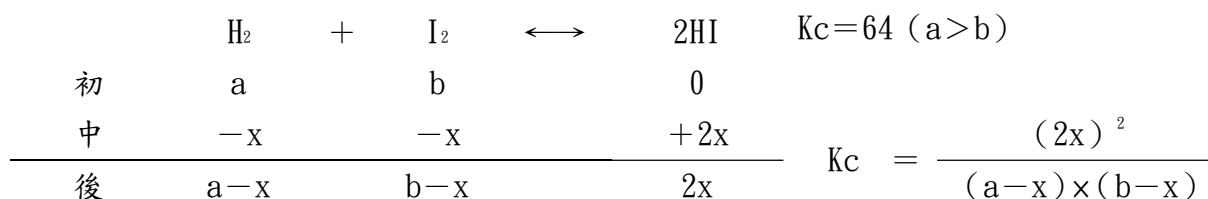
(1) 由濃度求平衡常數 (K_c 或 K_p)，注意使用「濃度」而非「莫耳」來做運算。

(2) 由平衡常數求平衡濃度或初濃度。

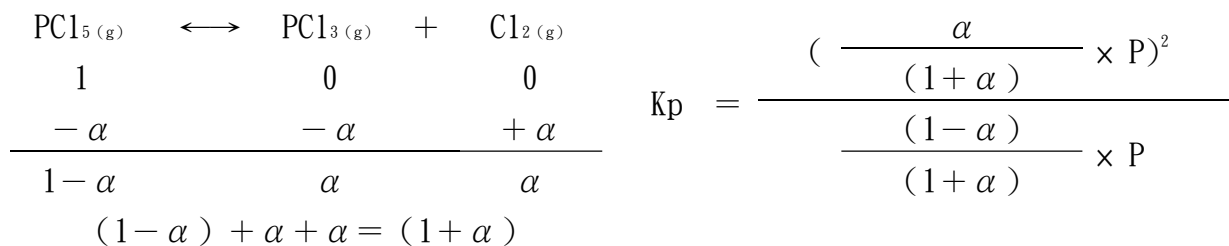
① 平衡常數很大：必須假設完全反應後再平衡。



② 若平衡常數不很大：



(3) 平衡常數與解離度(α)：凡是和解離度有關者宜以莫耳分率或分壓之觀念解題。



(4) 比色法求平衡常數：(實驗九)

(5) 勒沙特列原理與平衡常數：先求出平衡常數，再以外加之因素依題意列式解方程式。

比色法例題

step 1 在試管A中加入 0.0020[M]之 $\text{KSCN}_{(\text{aq})}$ 5.0 mL與 0.20[M] 之 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3_{(\text{aq})}$ 5.0 mL

step 2 在試管B中加入 0.0020[M]之 $\text{KSCN}_{(\text{aq})}$ 5.0 mL

step 3 另外取 0.20[M] 之 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3_{(\text{aq})}$ 10.0 mL於一小燒杯中，加蒸餾水稀釋到25mL，再取出 5.0 mL加到試管B中

step 4 將 A、B兩支試管比色顏色相同時，A、B兩支試管溶液之高度，分別為 6.1cm、7cm。試問

(1) 假設試管A中所有的 SCN^- 全部與 Fe^{3+} 作用時，由此求出試管B中 $[\text{FeSCN}^{2+}]$ 濃度？

(2) 試管B中平衡時， $[\text{Fe}^{3+}]$ 濃度？

(3) 由此實驗可知，當時 $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{SCN}^{-}_{(\text{aq})} \longleftrightarrow \text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})}$ 之平衡常數為若干？

(4) 驗證 (1) 試管A中的假設是否合理？？

answer

(1) 試管A：注意若不是等體積混合，要以莫耳數計量再化成容積莫耳濃度[M]。

0.0020[M] $\text{KSCN}_{(\text{aq})}$ 5.0 mL $\rightarrow$

$$[\text{SCN}^-] = \frac{(0.0020 \times 5) \times 10^{-3}}{(5 + 5) \times 10^{-3}} = 0.001[\text{M}]$$

0.20[M] Fe^{3+} 5.0 mL $\rightarrow$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{(0.20 \times 5) \times 10^{-3}}{(5 + 5) \times 10^{-3}} = 0.1[\text{M}]$$

假設完全反應

	Fe^{3+}	+	SCN^-	$\longleftrightarrow$	FeSCN^{2+}	
前	0.1		0.001		0	
中	-0.001		-0.001		+0.001	
後	0.009		0		0.001	A 標準管用來比色用

比色公式 $C_1H_1 = C_2H_2$

$0.001[\text{M}] \times 6.1\text{cm} = C_2 \times 7.0$ 求出 B 管 $[\text{FeSCN}^{2+}]$ 的濃度 $= 8.7 \times 10^{-4}[\text{M}]$

(2) 試管 B

0.0020[M] $\text{KSCN}_{(\text{aq})}$ 5.0 mL $\rightarrow$

$$[\text{SCN}^-] = \frac{(0.0020 \times 5) \times 10^{-3}}{(5 + 5) \times 10^{-3}} = 0.001[\text{M}]$$

0.2[M] $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3_{(\text{aq})}$ 10.0 mL 稀釋成 25 mL，再取出 5.0 mL使用

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{\frac{(0.2 \times 10) \times 10^{-3}}{25 \times 10^{-3}}}{\frac{5 \times 10^{-3}}{(5 + 5) \times 10^{-3}}} = 0.04[\text{M}]$$

則 B 管中的反應

	Fe^{3+}	+	SCN^-	$\longleftrightarrow$	FeSCN^{2+}	
前	0.04		0.001		0	
中	$-x$		$-x$		$+x$	
後	$0.04-x$		$0.001-x$		x	=B 管中比色而得的 $[\text{FeSCN}^{2+}] = 8.7 \times 10^{-4} [\text{M}]$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.04 - x = 0.04 - 8.7 \times 10^{-4} = 0.0392 [\text{M}]$$

$$[\text{SCN}^-] = 0.001 - x = 0.001 - 8.7 \times 10^{-4} = 1.3 \times 10^{-4} [\text{M}]$$

(3) K_c

$$K_c = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] \times [\text{SCN}^-]} = \frac{8.7 \times 10^{-4} [\text{M}]}{(0.04 - 8.7 \times 10^{-4}) \times (0.001 - 8.7 \times 10^{-4})} = 170$$

(4) 試管A 假設完全反應是否合理

	Fe^{3+}	+	SCN^-	$\longleftrightarrow$	FeSCN^{2+}
前	0.009		0		0.001
中	$+x$		$+x$		$-x$
後	$0.009+x$		x		$0.001-x$

$$K_c = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] \times [\text{SCN}^-]} = 170 = \frac{(0.001-x)}{(0.009+x) \times x}$$

$$\text{求出 } x = 5.9 \times 10^{-5} \ll 10^{-3}$$

故假設合理