讀書會：速率常數與平衡常數

曾鼎＊　張顧于＊＊　彭致中＊＊＊
廖振富●　蕭哲仁●●　陳健安●●●　鍾崇燊●●●
＊國立新竹中學　＊＊國立竹北高中　＊＊＊國立武陵高中
●國立成功高中　●●國立建國中學　●●●國立清華大學

壹、前言

自從民國七十二年，國立清華大學開辦「高中理化成績資優輔導計畫」。最令筆者（鍾崇燊）高興的事是資優生們自動成立讀書會。依照邱天助教授的建議（參考資料1），以開放性閱讀理念，涵蓋了四個層面：

甲、空間的開放：離開封閉的斗室，進入可論辯的空間。

乙、視野的開放：掙脫專業的束縛，擴展全面性或多科際的閱讀。

丙、對象的開放：破除階級的意識，邁入全民閱讀的時代。

丁、形式的開放：閱讀不限於讀「書」，凡以讀書的心態，萬物皆可讀。

筆者（鍾崇燊）、助教（陳健安）和幾位新竹地區的高中學生受邀參加，共同討論化學書籍以及文獻中的疑難問題。最近討論的一篇論文是高中化學編輯小組在＜科學教育月刊＞發表的一篇論文（參考資料2），題目是「論平衡常數」。

開會之前，學生們先各自詳讀這篇論文。開會時學生們分別發表自己的看法，並且提出要討論的問題。

高中化學編輯小組以丁烷的異構化反應為例（參考資料2），詳細說明由於這個反應的正反應與逆反應都是單分子的基元反應，因此K與$\frac{k_f}{k_r}$相等。最後提出結論：「除非正逆反應均為單分子的基元反應，平衡常數與動力學的速率表示法，兩者之間沒有直接關係。」

學生們對這篇論文的意見是：此文雖然提出「除非正逆反應均為單分子的基元反應，平衡常數與動力學的速率表示法，兩者之間沒有直接關係。」的結論，但未說明理由，因此這結論是否正確，尚待查明。因此決定學生們各自到圖書館自行查閱有關速率常數與平衡常數的資料，兩個禮拜之後再開會，討論以下問題：假如可逆反應的正反應與逆反應均非單分子的基元反應，平衡常數與動力學的速率表示法，兩者之間是否有直接關係。

貳、本文

學生們和助教一共收集到一百多個已被動力學研究過的可逆化學反應，本文討論其中一個反應。

在水溶液中，I_3^-與H_3AsO_3之反應已被詳細研究(參考資料3與4)，此為一可逆反應

$$H_3AsO_3+I_3^-+H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4+3I^-+2H^+$$

在反應的起始階段，尚未有足夠的

H_3AsO_4，I^-與H^+生成，由動力學實驗求得前向反應的速率式為

$$-\frac{d[H_3AsO_3]}{dt}=k_f\frac{[H_3AsO_3][I_3^-]}{[H^+][I^-]^2}$$

在逆向反應的起始階段，尚未有足夠的H_3AsO_3與I_3^-生成，由動力學實驗求得逆向反應的速率式為

$$\frac{d[H_3AsO_3]}{dt}=k_r[H_3AsO_4][I^-][H^+]$$

在反應進行中，由動力學實驗求得其反應速率式為

$$-\frac{d[H_3AsO_3]}{dt}=k_f\frac{[H_3AsO_3][I_3^-]}{[H^+][I^-]^2}-k_r[H_3AsO_4][I^-][H^+]$$

到達平衡時，淨反應速率為零：

$$-\frac{d[H_3AsO_3]}{dt}=k_f\frac{[H_3AsO_3][I_3^-]}{[H^+][I^-]^2}-k_r[H_3AsO_4][I^-][H^+]=0$$

上式移項整理，得

$$\frac{k_f}{k_r}=\frac{[H_3AsO_4][I^-]^3[H^+]^2}{[H_3AsO_3][I_3^-]}$$

此反應之平衡常數為

$$K=\frac{[H_3AsO_4][I^-]^3[H^+]^2}{[H_3AsO_3][I_3^-]}$$

比較以上兩式，得

$$\frac{k_f}{k_r}=K$$

其他所有收集到的一百多個可逆化學反應，和以上實例相同，全部都有$\frac{k_f}{k_r}=K$之關係。有興趣的讀者如需更多資料，請和筆者(鍾崇燊，電話(03)5721124；e-mail address: cschung@mx.nthu.edu.tw)討論。

根據收集到的資料，學生們得出與高中化學編輯小組完全不同的結論：「即使是很複雜的可逆反應，平衡常數與動力學的速率表示法，兩者之間有直接關係：$\frac{k_f}{k_r}=K$」。

在討論的過程中，學生們提出三個希望筆者（鍾崇燊）講解的問題：

問題一：是否所有可逆反應，$\frac{k_f}{k_r}=K$之關係皆能成立？

解　答：過去所有被詳細研究的可逆反應，$\frac{k_f}{k_r}=K$都能成立。

問題二：速率表示法與反應機構(reaction mechanism)有何關連？

解　答：動力學家根據速率表示法，推想反應機構，速率表示法是實驗的結果，反應機構是理論的推論。因此反應機構必須與速率表示法相符合。測量反應速率表示法的目的是瞭解此反應的反應機構。

以I_3^-與H_3AsO_3之反應為例，其反應式為

$$H_3AsO_3+I_3^-+H_2O\rightleftharpoons H_3AsO_4+3I^-+2H^+ \quad (1)$$

動力學家根據實驗結果，提出此反應的反應機構如下（參考資料5）：

$$H_3AsO_3\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}H_2AsO_3^-+H^+(\text{fast}) \quad (2)$$

$$I_3^-+H_2O\underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}}2I^-+H_2OI^-(\text{fast}) \quad (3)$$

$$H_2OI^++H_2AsO_3^-\underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}}H_2AsO_3I+H_2O(\text{slow}) \quad (4)$$

$$H_2AsO_3I\underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}}I^-+H_2AsO_3^+(\text{fast}) \quad (5)$$

$$H_2O+H_2AsO_3^+\underset{k_{-5}}{\overset{k_5}{\rightleftharpoons}}H_3AsO_4+H^+(\text{fast}) \quad (6)$$

反應機構所包含的步驟或反應稱為基元步驟(elementary step)或基元反應(elementary reaction)。此反應之反應機構包含五個基元反應。

化學反應的反應機構必須滿足下列兩個條件：

1.反應的基元步驟之和必須等於總平衡方程式。

2.反應機構必須與實驗所決定之速率表示法相符合。

以I_3^-與H_3AsO_3之反應為例，五個基元步

驟之和剛好為總平衡反應式。

五個基元步驟中，除了第三個步驟之外，都是快速反應，在反應進行中，處於平衡狀態：

$$k_1[H_2AsO_3]=k_{-1}[H_2AsO_3^-][H^+] \quad (7)$$

$$k_2[I_3^-]=k_{-2}[I^-]^2[H_2OI^-] \quad (8)$$

$$k_4[H_2AsO_3I]=k_{-4}[I^-][H_2AsO_3^+] \quad (9)$$

$$k_5[H_2AsO_3^+]=k_{-5}[H_3AsO_4][H^+] \quad (10)$$

第三個步驟稱為速率決定步驟(rate-detemining step)在前向反應的起始階段，尚未有足夠的 H_3AsO_3I 生成，前向反應的反應速率式為

$$\frac{d[H_2AsO_3I]}{dt}=k_3[H_2OI^+][H_2AsO_3^-]$$

在逆向反應的起始階段，尚未有足夠的 H_2OI^+ 與 $H_2AsO_3^-$ 生成，逆向反應的反應速率式為

$$-\frac{d[H_2AsO_3I]}{dt}=k_{-3}[H_2AsO_2I]$$

在反應進行中，其反應速率式為

$$\frac{d[H_2AsO_3I]}{dt}=k_3[H_2OI^+][H_2AsO_3^-]$$

$$-k_{-3}[H_2AsO_2I] \quad (11)$$

將(8)式整理，得

$$[H_2OI^-]=\frac{k_2[I_3^-]}{k_{-2}[I^-]^2} \quad (12)$$

將(7)式整理，得

$$[H_2AsO_3^-]=\frac{k_1[H_2AsO_3]}{k_{-1}[H^+]} \quad (13)$$

(9)與(10)式合併整理，得

$$[H_2AsO_3I]=\frac{k_{-5}k_{-4}[I^-][H_2AsO_4][H^+]}{k_5k_4} \quad (14)$$

將(12)、(13)，與(14)代入(11)式中，得

$$\frac{d[H_2AsO_3I]}{dt}=\frac{k_1k_2k_3[I_3^-][H_2AsO_3]}{k_{-1}k_{-2}[I^-]^2[H^+]}$$

$$-\frac{k_{-3}k_{-5}k_{-4}}{k_5k_4}[I^-][H_2AsO_4][H^+] \quad (15)$$

(15)式為由反應機構得到的反應速率式，由動力學實驗求得的反應速率式為

$$-\frac{d[H_3AsO_3]}{dt}=k_f\frac{[I_3^-][H_2AsO_3]}{[I^-]^2[H^+]}$$

$$-k_r[I^-][H_2AsO_4][H^+] \quad (16)$$

(15)與(16)完全一致，其中

$$\frac{d[H_2AsO_3I]}{dt}=-\frac{d[H_3AsO_3]}{dt}$$

$$k_f=\frac{k_1k_2k_3}{k_{-1}k_{-2}} \quad (17)$$

$$k_r=\frac{k_{-3}k_{-5}k_{-4}}{k_5k_4} \quad (18)$$

由(17)與(18)式整理，得

$$\frac{k_f}{k_r}=\frac{k_1k_2k_3k_4k_5}{k_{-1}k_{-2}k_{-3}k_{-4}k_{-5}}=K \quad (19)$$

平衡時，各基元反應與其反方向反應依等速進行的原理，建立了反應平衡常數和基元反應速率常數間的關係。在平衡時，各基元反應剛好被其反向反應所平衡之觀念，稱之為詳細平衡原理(Principle of detailed balancing)，或稱為微視可逆原理(Principle of microscopic reversibility)。（參考資料 6）

問題三：如將 I_3^- 與 H_3AsO_3 之反應式改寫為

$$2H_3AsO_3+2I_3^-+2H_2O \rightleftharpoons 2H_3AsO_4+6I^-+4H^+$$

則平衡常數

$$K'=\frac{[H_3AsO_4]^2[I^-]^6[H^+]^4}{[H_3AsO_3]^2[I_3^-]^2}$$

而

$$K'=K^2$$

由此可知，平衡常數與反應式的係數有關，將反應式乘以 n，平衡常數 $K'=K^2$。因此平衡常數可以有很多種表示法，隨化學反應式的寫法而改變，要如何知道 k_f/k_r 等於哪一個反應式的平衡常數？

解　答：可逆反應的反應機構中，所有基元反應之和必須等於總平衡反應式，

這個反應式的平衡常數等於 k_f/k_r。

以 I_3^- 與 H_3AsO_3 之反應為例，它的反應機構包含五個基元反應：

$$H_3AsO_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_2AsO_3^- + H^+$$

$$I_3^- + H_2O \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} 2I^- + H_2OI^-$$

$$H_2OI^+ + H_2AsO_3^- \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} H_2AsO_3I + H_2O$$

$$H_2AsO_3I \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} I^- + H_2AsO_3^+$$

$$H_2O + H_2AsO_3^+ \underset{k_{-5}}{\overset{k_5}{\rightleftharpoons}} H_3AsO_4 + H^+$$

將這五個基元反應合併得

$$H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+$$

此反應之平衡常數等於 $\frac{k_f}{k_r}$ ：

$$K = \frac{[H_3AsO_4][I^-]^3[H^+]^2}{[H_3AsO_3][I_3^-]} = \frac{k_f}{k_r}$$

參、結語

一般讀書會是否該請一位專家或學者加入，曾引起不少的爭論。雖然有人持反對的看法，認為：「請一位專家或學者擔任講師，講授相關知識；或是名義上是讀書會的領導人，卻變成知識的解答者，成員將他視為知識的寶庫，失去自我思考的能力。」（參考資料1）。因此使一般讀書會產生形變，成為諮商團體或變成班級的教學（參考資料1）。但根據筆者（鍾崇燊）的經驗，只要讓受邀的學者能提高警覺，就可以避免以上兩種形變，使讀書成為一個自主、自助、自由、自願的非正規學習團體，透過成員閱讀共同的資料、分享心得與討論觀點，以吸收新的知識，激發新的思考，進而擴大生命的空間（參考資料1）。

博學、審問、慎思、明辨、篤行，是自古相傳，學習知識的不二法門。學生們能成立讀書會，自行閱讀論文（博學），提出問題（審問），仔細思考（慎思），找出論文的優點與缺點（明辨），開會討論（篤行），已經踏上學習的康莊大道，邁向創作之途。許多高中資優生由於加入讀書會，提高了閱讀的層次，由表層學習進入深度學習。筆者（鍾崇燊）由於教學相長，獲益良多。

肆、誌謝

非常感謝國立清華大學與國家科學委員會高中理化學習成就優異學生輔導實驗計畫（NSC89-2514-S007-005）；由衷懷念大家一起努力學習、認真討論化學疑難問題的美好時光。非常感謝邱天助教授，「讀書會專業手冊」促使清華大學高中理化資優生成立讀書會。

伍、參考資料：

1.邱天助，「讀書會專業手冊」，台北，張老師文化，第七至二十頁，民86年。

2.高中化學編輯小組，1996年，談平衡常數，科學教育月刊，第194期，第13-17頁。

3.E. L. King, "How Chemical Reactions Occur", Benjamin, New York, pp.91-95, 1964.

4.J. O. Edwards; E, F, Green, 1968, "From Stoichiometry and Rate Law to Mechanism", J. Chem. Educ, 45, pp.381-385,

5.D. Katakis; G. Gordon, " Mechanisms of Inorganic Reactions, Wiley-Interscience", New York, p.41, 1993.

6.B. M. Mahan; R. J. Myers, "University Chemistry", 4th ed, Benjamin/ Cumming, New York, pp.462-464, 1987.