

# 溫度對反應熱與活化能的影響

龔自敬

高雄市立高雄高級中學

教育部高中化學學科中心

[phechtj@mail.kshs.kh.edu.tw](mailto:phechtj@mail.kshs.kh.edu.tw)

## ■ 疑難問題

「溫度對反應熱有影響，卻對活化能沒影響，但是反應熱又可從正反應活化能減去逆反應活化能而得」，這些描述矛盾嗎？如何解釋呢？

## ■ 反應熱變化

高中化學在教到活化能的概念時，會順便帶到反應熱的計算，如式[1]所示：

$$\Delta H = E_{a(+)} - E_{a(-)} \quad [1]$$

註： $E_{a(+)}$ 指正反應的活化能， $E_{a(-)}$ 指逆反應的活化能。

其實，式[1]僅適用於定溫下或溫差範圍不大，即一般的實驗室條件。理論上， $H$ 的實際意義是熱含量，即物質的總能，反應熱變化的計算可由式[2]~[5]表示：

## ■ 溫度對反應熱的影響

也就是說： $\Delta H = E_{a(+)} - E_{a(-)}$ 並非精準之算式。若溫度改變，則總動能也隨之改變。由式[5]得知， $\Delta H$ 應該包括總動能的變化。

在定溫下或溫差範圍不大時， $E_{動(+)}$ 和 $E_{動(-)}$ 大約相等或變動不大的情形下， $\Delta H = E_{a(+)} - E_{a(-)}$ 才適用。

其實溫度會影響平衡常數( $K$ )，亦會影響

$$\Delta H = H_{\text{生成物總能}} - H_{\text{反應物總能}} \quad [2]$$

$$= [E_{\text{生成物總動能}} + E_{\text{生成物總位能}}] - [E_{\text{反應物總動能}} + E_{\text{反應物總位能}}] \quad [3.1]$$

$$= \{[E_{\text{活化錯合物總動能}} + E_{\text{活化錯合物總位能}}] + [E_{\text{生成物總動能}} + E_{\text{生成物總位能}}]\} \\ - \{[E_{\text{活化錯合物總動能}} + E_{\text{活化錯合物總位能}}] + [E_{\text{反應物總動能}} + E_{\text{反應物總位能}}]\} \quad [3.2]$$

$$= [(E_{\text{活化錯合物總動能}} - E_{\text{反應物總動能}}) + (E_{\text{活化錯合物總位能}} - E_{\text{反應物總位能}})] \\ - [(E_{\text{活化錯合物總動能}} - E_{\text{生成物總動能}}) + (E_{\text{活化錯合物總位能}} - E_{\text{生成物總位能}})] \quad [3.3]$$

$$= [E_{\text{動}(+)} + E_{a(+)}] - [E_{\text{動}(-)} + E_{a(-)}] \quad [4]$$

$$\Delta H = [E_{\text{動}(+)} - E_{\text{動}(-)}] + [E_{a(+)} - E_{a(-)}] \quad [5]$$

註：式[4]和[5]的 $E_{\text{動}(+)}$ 指正反應的總動能差， $E_{\text{動}(-)}$ 指逆反應的總動能差。

動能分佈曲線。高溫下具有高動能之分子數比率會改變，反應物和生成物之分子數比率也會改變，故  $E_{動(+)}$  和  $E_{動(-)}$  也會變動！

### ■ 溫度對活化「位能」的影響

至於常見的活化「位能」圖，它的能階常被畫成「一條線」。但若修正為活化「總能」圖，它的能階就不會是剛好「一條線」！就像電子的躍遷能階，其細微結構應該包括轉動能階、振動能階等更小的能階，亦即其能階圖應隨動能而「震盪」。

反應物和生成物都應該是「一小條帶狀」  
「震盪」能階，鍵能差(位能)的部分不會隨溫度改變，但是動能部分則會！

### ■ 結語

活化能（一般指的是活化「位能」）不隨溫度變化而變化；但反應熱會隨溫度變化而變化。