

再談平衡常數

鍾崇燊 曹葉

國立清華大學 化學系

一、前言

自從 85 年 6 月 15 日,中央研究院李遠哲院長在「中華民國第一屆化學教育學術研討會」的專題演講中指出:「平衡常數應有單位,其值隨所用的濃度單位而定。」而高中化學編輯小組卻在科學教育月刊第 194 期 17 頁報導:「平衡常數應無單位」(參考資料 1)。令在國立清華大學中等學校教師碩士學分在職進修班進修的高中化學老師們極為困惑,因此他們在筆者(鍾崇燊)負責指導的「書報討論」課中,討論「平衡常數是否應有單位」。甚至有許多從這進修班畢業的高中化學老師也來信或來電提出他們的看法,並且希望筆者(鍾崇燊)將他們提出的意見歸納成一篇文章。

二、高中化學老師們的意見

高中化學老師們提出以下兩種不同的結論:

(一)有些高中老師認為「平衡常數應無單位」。他們提出的理由:

(1)根據高中化學編輯小組在科學教育月刊第 194 期談「平衡常數」第 16 頁:「當論及平衡常數與其他熱力學函數的關係時,例如:與 Gibbs 自由能 G 的關係:

$$G = -RT \ln K$$

只有「純數字」才能取其對數,取任何一單位的對數是無意義的,所以平衡常數應

無單位。」

(2)根據高中化學編輯小組在科學教育月刊第 194 期談「平衡常數」第 17 頁:「近來的物理化學教科書,都在計算平衡常數時,均將各成分先除以其標準態 P^0 或 C^0 ($P^0 = 1 \text{ atm}$, 濃度 $C^0 = 1 \text{ mol/L}$), 則各成分變成 P_i/P^0 或 C_i/C^0 無單位。

例如氨的合成,其平衡常數為

$$K_p^0 = \frac{[P(\text{NH}_3)_{\text{eq}}/P^0]^2}{[P(\text{N}_2)_{\text{eq}}/P^0][P(\text{H}_2)_{\text{eq}}/P^0]^3}$$

式中 K_p^0 稱為「標準平衡常數」(standard equilibrium constant 或 standard pressure equilibrium constant)。在熱力學,平衡常數係以活性 (activity) 來定義。」

(二)多數高中化學老師認為「平衡常數應有單位」。他們提出的理由:

(1)根據公式 $G = RT \ln Q/K$, 其中 K 為平衡常數, Q 為質量作用表示法 (mass-action expression), 又稱為反應商數 (reaction quotient)。以 $aA + bB = cC + dD$ 為例, 假如 $a+b = c+d$, 則 Q 是有單位的。只有「純數字」才能取對數, 即 Q/K 應無單位, 因此假如 $a+b = c+d$, K 就應該有單位。

(2)根據高中化學教科書第三冊第十五頁之平衡常數表示法, 平衡常數應有單位。

以氨的合成為例(參考資料 2): 6.00 莫耳

氮和 16.0 莫耳氫裝於一個 2 升的堅固容器中。將此混合物維持於 638K，一直到建立平衡。經分析得知，產生 8.00 莫耳氮。在此溫度時，反應的平衡常數

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

式中 $[\text{NH}_3] = 4.00\text{M}$ ， $[\text{N}_2] = 1.00\text{M}$ ， $[\text{H}_2] = 2.00\text{M}$ 因此

$$K_c = \frac{(4.00\text{M})^2}{(1.00\text{M})(2.00\text{M})^3} = 2.00\text{M}^{-2}$$

(3) 根據公式 $K = k_f/k_r$ ，其中 K 為可逆反應的平衡常數， k_f 為正反應的速率常數， k_r 為逆反應的速率常數，由於 k_f 與 k_r 都是有單位的，假如此二速率常數的單位不同，則 K 應有單位。

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



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反應的速率式為

$$\frac{-d[\text{H}_3\text{AsO}_3]}{dt} = k_f \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{I}_3^-]}{[\text{H}^+][\text{I}^-]^2}$$

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反應的速率式為

$$\frac{d[\text{H}_3\text{AsO}_3]}{dt} = k_r[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{I}^-][\text{H}^+]$$

在反應進行中，由動力學實驗求得其反應速率式為

$$\frac{-d[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{dt} = k_f \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{I}_3^-]}{[\text{H}^+][\text{I}^-]^2} - k_r[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{I}^-][\text{H}^+]$$

到達平衡時，淨反應速率為零：

$$\frac{-d[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{dt} = k_f \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{I}_3^-]}{[\text{H}^+][\text{I}^-]^2}$$

$$-k_r[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{I}^-][\text{H}^+] = 0$$

上式移項整理，得

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{I}^-]^3[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{I}_3^-]}$$

此反應之平衡常數為

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{I}^-]^3[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{I}_3^-]}$$

比較以上兩式，得

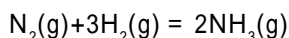
$$\frac{k_f}{k_r} = K$$

其中 k_f 的單位為 M^2s^{-1} ； k_r 的單位為 $\text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$ 。因此 K 的單位為 $\text{M}^2\text{s}^{-1} / \text{M}^{-2}\text{s}^{-1} = \text{M}^4$ 。

(4) 假如平衡常數不註明單位，會導致混亂。

以 K_p 為例，壓力單位的表示方式有很多種(如 P_a ，atm，bar，torr 等)，假如用不同的單位表示壓力，平衡常數的值會不同。

以在 673K 時氮的合成為例(參考資料 1)：



以大氣壓為單位時，

$$K_p = \frac{[\text{P}(\text{NH}_3)]^2}{[\text{P}(\text{N}_2)][\text{P}(\text{H}_2)]^3} = 1.64 \times 10^{-4} (\text{atm})^{-2}$$

當其壓力以 torr 表示時，

$$K_p' = \frac{[\text{P}(\text{NH}_3)]^2}{[\text{P}(\text{N}_2)][\text{P}(\text{H}_2)]^3} = 2.84 \times 10^{-10} (\text{torr})^{-2}$$

兩個平衡常數(K_p 與 K_p')表示同一個物理量，它們應該相等， $K_p = K_p'$ ，即 $1.64 \times 10^{-4} (\text{atm})^{-2} = 2.84 \times 10^{-10} (\text{torr})^{-2}$ 。如平衡常數無單位，則會產生 $1.64 \times 10^{-4} = 2.84 \times 10^{-10}$ 的錯誤結果，因此平衡常數不能沒有單位。

三、討論

(一)先討論認為平衡常數無單位的理由：

(1)公式 $G=-RT\ln K$ 是錯誤的，正確的公式應該是

$$G=-RT\ln(K/Q)$$

其中 K 為平衡常數， Q 為質量作用表示法 (mass-action expression)，又稱為反應商數 (reaction quotient)。以反應 $aA+bB=cC+dD$ 為例，假如 $a+b < c+d$ ， $Q < 1$ ， $-RT\ln K > -RT\ln(K/Q)$ ，所以 $G=-RT\ln K$ 是不正確的，我們不能根據這理由來推斷「平衡常數應無單位」。

(2)在高中化學教科書中，平衡常數用濃度或分壓表示(參考資料 2)；在物理化學教科書中，標準平衡常數用活性表示。這兩個常數並不相同，例如氮的合成，其平衡常數為

$$K_p = \frac{[P(NH_3)_{eq}]^2}{[P(N_2)_{eq}][P(H_2)_{eq}]^3}$$

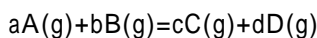
其標準平衡常數為

$$K_p^0 = \frac{[P(NH_3)_{eq}/P^0]^2}{[P(N_2)_{eq}/P^0][P(H_2)_{eq}/P^0]^3}$$

由於 K_p 與 K_p^0 並不相同，因此不能用 K_p^0 沒有單位作為理由，斷定 K_p 沒有單位。

(二)以下討論認為平衡常數有單位的理由：

(1)公式 $G=RT\ln(Q/K)$ 是正確的。以氣體反應



為例，其平衡常數為

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

其質量作用表示法為

$$Q_p = \frac{[P(C)]^c [P(D)]^d}{[P(A)]^a [P(B)]^b}$$

假如 $c+d=a+b$ ， K_p 和 Q_p 都沒有單位，因此 Q/K 為一「純數字」。假如 $c+d > a+b$ ， K_p 和 Q_p 都有單位，由於 K_p 和 Q_p 的單位完全相同，因此 Q/K 為一「純數字」。由於 Q/K 為一「純數字」，所以我們能夠取其對數，用公式 $G=RT\ln(Q/K)$ 計算 G 。根據公式 $G=RT\ln(Q/K)$ ，當 $c+d > a+b$ 時，平衡常數應有單位。

(2)高中學生沒有學過活性，因此高中化學不使用活性表示的標準平衡常數，只使用濃度表示的平衡常數，例如 $aA+bB=cC+dD$ ，如 $c+d > a+b$ ，根據平衡常數表示法，此反應的平衡常數應有單位。

(3)過去所有被詳細研究過的可逆反應，其平衡常數與動力學的速率表示法，都有 $K=k_f/k_r$ 的關係，其中 K 為平衡常數， k_f 為正反應的速率常數， k_r 為逆反應的速率常數。可逆反應 $aA+bB=cC+dD$ ，如 $c+d > a+b$ ，則 k_f 與 k_r 有不一樣的單位，因此 K 應有單位。

(4)如果平衡常數不註明單位，很容易產生誤會，因此平衡常數應註明單位。

四、結語

在高中化學課本中，用濃度或分壓表示平衡常數。例如反應 $aA+bB=cC+dD$ ，其平衡常數為

$$K_c = \frac{[C(C)_{eq}]^c [C(D)_{eq}]^d}{[C(A)_{eq}]^a [C(B)_{eq}]^b}$$

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

當 $c+d = a+b$ 時，平衡常數應有單位(參考資料 5)。

五、建議

筆者(鍾崇燊)自從63年回國服務至今，一直負責回答中學老師和高中資優學生各種化學問題。自從李遠哲院長提出「平衡常數應有單位」之後，化學老師們已普遍注意到有關平衡常數之單位方面的問題。由於高中化學教科書中有的地方有單位(如第二冊 16 頁 17 行)，有的地方沒單位(如第二冊 15 頁 20 行)，令他們頗為困擾。希望我建議高中化學編輯委員們明確指出課本中之常數到底是有單位的平衡常數(K_c 或 K_p)或是無單位的標準平衡常數(K_c^\ominus 或 K_p^\ominus)；如為無單位的標準平衡常數，可否將 P^\ominus ，標準壓力(Standard Pressure)，照 P.W. Atkins 在 1998 年出版之 Physical Chemistry 第六版第 20 頁之規則，定為 1bar(參考資料 6)。

六、誌謝

非常感謝國立清華大學以及行政院國家

科學委員會 2001 年大陸學生赴台短期研習計劃(NSC90-2816)和高中理化成績優異學生輔導計畫 - 化學組(NSC90-2514-S007-003)。

七、參考資料

1. 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。
2. 高中化學編輯小組，高級中學化學第二冊，九版，台北市，國立編譯館，第 14-16 頁，1994 年。
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.
5. 鍾崇燊, 1997 年，化學平衡常數的單位，科學教育月刊，第 196 期，第 43-46 頁。
6. P.W. Atkins, "Physical Chemistry", Oxford University Press, Oxford, 6th ed., p.20(1998).

請在右圖 內填進 1~12 的數使得每一條線上的四個數之和都相等。

