

化學平衡常數的單位

鍾崇榮
國立清華大學化學系

一、前言

自從今年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（85年6月15日下午）中指出：「現行高中化學課本內容錯誤很多，有誤導之虞……」，並且經過報紙報導及讀者投書反應之後，「高中化學課本是否如李院長所說，內容錯誤很多？」就成了高中化學老師及學生們熱烈討論的話題。尤其是李院長在這次演講中指出的兩個問題：一、平衡常數公式的導衍，宜由動力學的概念出發，比較簡單易懂；二、平衡常數應有單位，其值隨所用的濃度單位而定，立即成爲他們討論的焦點話題。

最近高中化學編輯小組在科學教育月刊第194期第13至17頁發表「談平衡常數」之後，更造成不少師生們之疑慮。尤其是李遠哲院長在今年6月15日演講指出平衡常數應有單位；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」，令中學化學老師們極爲困惑。其中有位清華大學化學系暑期教師進修班畢業的中學化學老師希望我寫一篇文章，討論平衡常數是否有單位。

二、平衡常數

以可逆反應的一般方程式



而言，反應達到平衡時有下列關係，

$$K_p = \frac{[P(C)_{eq}]^c [P(D)_{eq}]^d}{[P(A)_{eq}]^a [P(B)_{eq}]^b} \quad (2)$$

其中 K_p 爲平衡常數； $P(C)_{eq}$ ， $P(D)_{eq}$ ， $P(A)_{eq}$ 及 $P(B)_{eq}$ 分別爲在平衡時C，D，A及B之分壓。用(2)式表示之平衡常數 K_p 之單位爲（壓力單位） $c+d-a-b$ 。

如果用濃度表示，則平衡常數爲

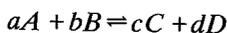
$$K_c = \frac{[C(C)_{eq}]^c [C(D)_{eq}]^d}{[C(A)_{eq}]^a [C(B)_{eq}]^b} \quad (3)$$

其中 $C(C)_{eq}$, $C(D)_{eq}$, $C(A)_{eq}$ 及 $C(B)_{eq}$ 分別為在平衡時 C , D , A 及 B 之濃度。平衡常數 K_c 之單位為 (濃度單位)^{c+d-a-b}。

李遠哲院長所謂「平衡常數應有單位」指的是以式(2)及式(3)表示的 K_p 及 K_c 。如 $c + d - a - b \neq 0$ 時, *I.N. Levine* 在 *Physical Chemistry* 第三版第 174 頁第 22 行明確指出, 這些平衡常數有單位。較為嚴謹的教科書, 如 *C.E. Mortimer* 所著 *Chemistry* 中之平衡常數 (如第六版, 第 418 至 419 頁), 也都寫明單位。平衡常數之值會隨使用不同之濃度或壓力單位改變; 如不註明單位, 會造成困擾。

三、標準平衡常數

在計算熱力學函數 ΔG^0 時 ($\Delta G^0 = -RT \ln K_p^0$ 或 $\Delta G^0 = -RT \ln K_c^0$), 所用的平衡常數為標準平衡常數 (*Standard Equilibrium Constant*)。以可逆反應的一般方程式



而言, 其標準平衡常數 K_p^0 為

$$K_p^0 = \frac{[P(C)_{eq}/P^0]^c [P(D)_{eq}/P^0]^d}{[P(A)_{eq}/P^0]^a [P(B)_{eq}/P^0]^b} \quad (4)$$

其中 $P(C)_{eq}$, $P(D)_{eq}$, $P(A)_{eq}$ 與 $P(B)_{eq}$ 分別為 C , D , A 與 B 在平衡時之分壓; P^0 為 1 bar^0 。如 $P(C)_{eq}$, $P(D)_{eq}$, $P(A)_{eq}$ 與 $P(B)_{eq}$ 之單位皆為 bar 時, 分子與分母之單位相同而互相消去, 因此, K_p^0 就成為無單位之數值。

如果用濃度表示, 則標準平衡常數為

$$K_c^0 = \frac{[C(C)_{eq}/C^0]^c [C(D)_{eq}/C^0]^d}{[C(A)_{eq}/C^0]^a [C(B)_{eq}/C^0]^b} \quad (5)$$

其中 C^0 為 1 mol/liter , 如 $C(C)_{eq}$, $C(D)_{eq}$, $C(A)_{eq}$ 與 $C(B)_{eq}$ 之單位皆為 mol/liter 時, K_c^0 為無單位之數值。高中化學編輯小組所謂: 「平衡常數應無單位」指的是如式(4)或式(5)所表示的標準平衡常數。

四、各種教科書中有關平衡常數之規定

各種教科書中有關平衡常數之規定並不一致, 這是造成目前中學老師們困擾的主要原因。以往標準狀態 (*Standard State*) 之標準壓力 (*Standard Pressure*) 為 1 atm , 最近

已改為 1 bar (參考資料 1)。很可惜目前有一些教科書 (參考資料 2) 仍舊照以往之規定, 用 1 atm 為標準壓力。有些普通化學教科書特別規定當分壓之單位為 atm, 濃度之單位為 M 時, 平衡常數可以沒有單位 (參考資料 3); 但比較嚴謹的教科書中之平衡常數皆有單位 (參考資料 4)。目前現行高中化學課本之平衡常數有的有單位, 如第二冊

第 16 頁之 $K_p \frac{(P_{NO_2})^2}{(P_{NO})^2 (P_{O_2})} = 1.0 \times 10^6 (atm^{-1})$; 有的沒有單位, 如第二冊第 15 頁之

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = 2.00。$$

根據以上資料, 可以看出目前教科書有關平衡常數之規定仍不一致。

五、結語

有關平衡常數之規定應按照 *I.N. Levine* 所著物理化學第三版第 174 頁所示, 將本文式(2)及(3)中之 K_p 及 K_c 定為有單位之平衡常數; 將本文式(4)及(5)中之 K_p^0 及 K_c^0 定為無單位之標準平衡常數。在這裡需特別強調的是式(4)中之 $P^0 \equiv 1 \text{ bar}$; 式(5)中之 $C^0 \equiv 1 \text{ mol/liter} \equiv 1 \text{ mol/dm}^3$ (參考資料 5)。

六、建議

清華大學化學系教授們, 除了在週一至週六教大學部, 碩士班, 以及博士班學生之外, 還在星期天教高中資優生, 以及在暑假教國中, 高中和專科學校的化學教師。筆者自從民國六十三年回國服務至今, 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 K_c 及 K_p 到底是有單位的平衡常數或是無單位的標準平衡常數; 如為無單位的標準平衡常數, 可否將 P^0 , 標準壓力 (Standard Pressure), 照 *P.W. Atkins* 在 1990 年出版之 *Physical Chemistry* 第四版第 43 頁之規則, 定為 1 bar。

筆者自從今年六月看到中央日報登出: 「高中化學課本內容錯誤很多, 這種教材很可怕, 令李遠哲院長心不安」之後, 即將四冊高中化學詳閱壹遍。覺得這四冊教材內容豐富, 但由於篇幅所限, 的確很難將這麼多資料詳盡敘述, 因此有些內容, 極易引起讀者們的誤解, 必須作補充說明; 有些地方內容稍舊, 應作適當之更新; 有些地方內容錯

誤，應加以修正。科學教育月刊是否可提供一個長期性的專欄，「高中化學課本內容評量」，讓大家群策群力，使目前的高中化學課本成為四冊人人愛讀的理想教材。

參考資料

1. P.W. Atkins, "Physical Chemistry", Oxford University Press, Oxford, 4th ed., p.43 (1990).
2. B.H.Maham, "University Chemistry", Addison - Wesley, 4th ed., p.126 (1987).
3. J.P. Birk, "Chemistry", Houghton Mifflin Co., Boston, p.585 (1994).
4. R.J. Gillespie; D.A. Humphreys; N.C. Baird; E.A. Robinson, "Chemistry", Allyn and Bacon, Boston, 2nd ed., p.635 (1989).
5. I.N. Levine, "Physical Chemistry", 3rd ed. McGraw - Hill, New York, p.p174 - 175 (1988).