

談『平衡常數』

· 在昔時，從教學觀點利用動力學推導，且有單位，較能為學生接受，但今已非昔比

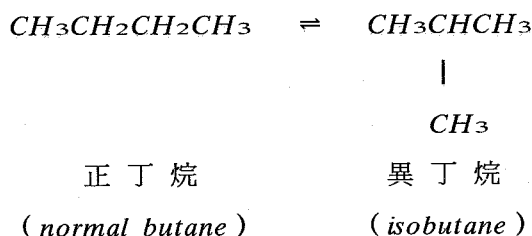
高中化學編輯小組

中央研究院李院長遠哲先生在「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……」，之後經報紙宣染報導，讀者投書等，造成不少師生之疑慮。為此，國立編譯館即時召集「高中化學編輯小組」檢討李院長所指出的疑點。其中除了教材文字欠缺親切感，或有語病者已修改外，有關「化學平衡」的兩個疑點，因屬於概念性的問題，媒體有誤解李院長的本意，有需要在此澄清，以免師生疑慮。

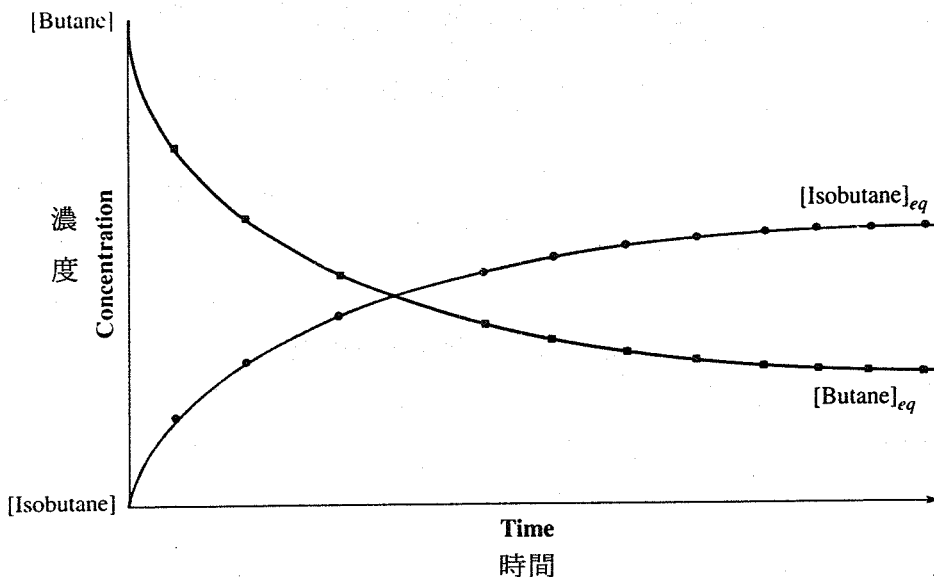
「化學平衡」在化學本身是一重要的概念，而且在大學聯招的試題，出現頻率高，因此很受高中師生重視。李院長指出兩個問題：一、平衡常數公式的導衍，宜由動力學的概念出發，比較簡單易懂；二、平衡常數應有單位，其值隨所使用的濃度單位而定，以上兩個問題，分別說明如下：

一、平衡與動力學的關係

一般地說，一可逆反應達到平衡狀態的速率（亦即達到平衡所需要的時間）依反應物的濃度而定。茲參考 *Birk* (1) 的普化教科書，說明化學平衡與動力學的關係。例如：在異構化（作用）（*isomerization reaction*），物質的組成不變，但其原子排列改變，如丁烷的異構化：



為了方便記述以 *But* 與 *iBut* 分別表示正丁烷與異丁烷。異構化一開始，*But* 的濃度隨時間遞減，而 *iBut* 的濃度遞增，終於濃度不變，亦即 $[But]_{eq}$ 與 $[iBut]_{eq}$ 均不再變，而達到平衡狀態，如圖一所示。



圖一 丁烷的異構化

其實，在此平衡狀態，異構化反應仍然進行著，只是正逆兩反應的速率相等，倘若正反應與逆反應都是單分子的基元反應（*unimolecular elementary reaction*），亦即反應速率與濃度成正比時

則 正反應的速率：

$$Rate_f = k_f [But]$$

而 逆反應速率：

$$Rate_r = k_r [iBut]$$

達到平衡狀態時，因反應物的濃度與生成物的濃度均無增減，亦即正逆兩反應的速率相等：

$$Rate_f = Rate_r$$

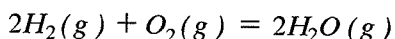
$$k_f [But]_{eq} = k_r [iBut]_{eq}$$

移項得

$$k_c = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[iBut]_{eq}}{[But]_{eq}}$$

式中 k_f 與 k_r 分別為正反應與逆反應的速率常數，而兩個常數的比即成為第三個常數， k_c ，稱為平衡常數。 k_c 係指反應物與生成物的量，均以「濃度」為單位時所表示的平衡常數。

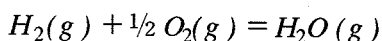
以上所導衍的平衡常數表示法，確實簡單而易懂，也是李院長所指出簡單明瞭的方式。不過這種作法，只適用於正逆兩反應均屬於單分子基元反應，倘若其中有一個不是基元反應，便不能如此導衍。近來的物理化學教科書（例如 *Levine*，P.163）（2）多由熱力學（化學位能或 *Gibbs* 自由能）來導衍化學平衡公式，甚至在動力學的章節之前，便討論化學平衡。另外，在一般的化學教科書，都會強調化學平衡常數的表示法是隨化學反應計量方程式（*stoichiometry equation*）的寫法而變，例如下列的反應式：



則

$$K_1 = \frac{[H_2O]}{[H_2]^2 [O_2]}$$

若反應式改寫成：



則

$$K_2 = \frac{[H_2O]}{[H_2] [O_2]^{1/2}}$$

顯而易見， K_2 並不等於 K_1 ，而兩者之間的關係為 $K_2 = K_1^{1/2}$

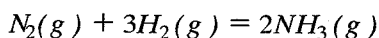
這是學過化學平衡的學生都熟悉的道理，但是反應速率的表示法（*rate expression*）必須根據實驗的事實才可以寫下來，只憑計量方程式無法推出 *rate expression*。因為在計量方程式雖為反應物或生成物，但在 *rate expression* 並不出現的情況常有。因此可以說，除非正逆反應均為單分子的基元反應，平衡常數與動力學的速率表示法，兩者之間沒有直接的關係。

二、平衡常數的單位

平衡常數的值，依用以表示濃度的單位而異。茲參考 *Mahan*（3）的普化教科書（P.182）說明如下。

例如：

在 673K，氮的合成：



當平衡系統中的各成分，均以「壓力」表示，且以大氣壓為單位時，其平衡常數 K_p 的表示法如下：

$$K_p(\text{atm}) = \frac{(PNH_3)^2}{(PN_2)(PH_2)^3} = 1.64 \times 10^{-4}$$

在此，必須指出 $K_p(\text{atm})$ 係表示系統中各成分均以 atm 為單位時 K_p 的「值」，因此，顯然易見 atm 並不是 K_p 的單位。這樣寫法的用意在於表達平衡常數沒有單位。

不過當上舉的例子，其壓力以 torr (mm-Hg) 表示時則

$$K_p(\text{toor}) = K_p(\text{atm}) \frac{\left(\frac{760 \text{ torr}}{\text{atm}}\right)^2}{\left(\frac{760 \text{ torr}}{\text{atm}}\right)\left(\frac{760 \text{ torr}}{\text{atm}}\right)^3}$$

$$K_p(\text{toor}) = \frac{K_p(\text{atm})}{(760)^2} = 2.84 \times 10^{-10}$$

很類似的推衍方式，當平衡系統中的各成分以「濃度」表示，且以 mol/L 為單位，以替代壓力單位時，由理想氣體定律得

$$C(\text{moles/liter}) = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

可見由「壓力」改為「濃度」時，其轉換因子為 $1/RT$ ，因此氮的合成，平衡常數

$$\begin{aligned} K_c(\text{moles/liter}) &= K_p(\text{atm}) \frac{(1/RT)^2}{(1/RT)(1/RT)^3} \\ &= K_p(\text{atm})(RT)^2 \\ &= 1.64 \times 10^{-4} \times 3.05 \times 10^3 \\ &= 0.500 \end{aligned}$$

由此可見平衡常數的值，隨所取用的單位而異，正如李院長所指出的（在會場也有一位資深高中化學教師發言，補充地說，雖然在教科書「高中化學」註明平衡常數沒有單位，但他們在教學時都會補加上去）。不過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 ΔG 的關係：

$$\Delta G = -RT \ln K$$

就會遇到困難。嚴謹地說，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。為此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° 或 C° （壓力 $P^\circ = 1 \text{ atm}$ ，濃度 $C^\circ = 1 \text{ mol/L}$ ），則各成分變成 P_i/P° 或 C_i/C° 無單位。

例如：前舉氨的合成，其平衡常數為

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

式中 K_p° 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。

一混合氣體中的某一氣體的活性係以該氣體的濃度（或該氣體的分壓）與標準濃度 1 mol/L （或分壓 atm ）的比值來表示，因此兩個單位相消。活性就因此而為一無單位的純數值，所以平衡常數應無單位。由以上說明可見，高中化學的教科書在平衡常數的記述與處理並沒有錯誤，但敘述不夠詳盡，應作適當的補充說明。

也許李院長是由教學的觀點來看待這個問題，以質量作用定律（經驗定義型），寫平衡常數，直覺地會隨著濃度（壓力、活性等……表示法），而有不同值及不同單位。

祈盼，全國教師能體認李院長的苦口婆心。

參考資料

1. James P. Birk, "Chemistry", Houghton Mifflin Co., Boston, P.579 (1994) .
2. Ira N. Levine, "Physical Chemistry", McGraw - Hill, 2nd ed., P.163 (1983) .
3. Bruce H. Mahan, "University Chemistry", Addison - Wesley, 3rd ed., P.182 (1975) .