

# 化學平衡常數有沒有單位？

邱智宏

壹、前言

化學反應的平衡常數有沒有單位？這個問題曾在 90 年代的高中化學教育領域，引起熱烈的討論，正反雙方各有其所持的論點。認為沒有單位的一方所提出的理由為：平衡常數和標準反應自由能( $\Delta_f G^\circ$ ，standard reaction Gibbs energy)間的關係式為  $\Delta_f G^\circ = -RT\ln K$ ， $K$  必須為純數字才能取對數，不能有單位；求平衡常數時，各反應物及生成物的分壓或濃度，均需除上標準壓力(1 bar)或標準濃度(1 mol/L)，因此互相抵消後，不會有單位出現。

認為有單位的一方指出：舊版的部編本化學教科書，經常出現不同單位的平衡常數；平衡常數若不註明單位，會導致混亂，以  $K_p$  為例，壓力單位的表示方式有很多種（如 Pa、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。

上述不同的看法，若由物理化學的基本公式開始推導，化學反應的平衡常數有没有單位的問題，便能不言而喻。本文除了公式的推導以外，另輔以實際的例子，使學子易於了解平衡常數的意涵，也能明瞭平衡常數因應不同的反應情況，會有不同的表示法及名稱，數值也會不一樣，唯其「不具有單位」的特質卻是一樣的。

## 貳、標準自由能和標準化學能的定義

純物質在特定溫度下的標準自由能(standard Gibbs energy)定義為：在壓力為 1 bar 時，該特定溫度下純物質的自由能。若在不同壓力下，自由能會產生變化，根據熱力學的基本公式，如果在定溫下( $dT = 0$ )，則自由能隨壓力而改變的情形可推導如下：

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \Leftrightarrow \int_{G^0}^G dG = \int_{p^0}^p V dp = \int_{p^0}^p \frac{nRT}{p} dp$$

$$G = G^0 + nRT \ln \frac{p}{p_0^0} \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

(2)式僅適用於理想氣體，因為推導的過程中使用  $V = nRT/p$ ，其中  $G^0$  為標準自由能。一般化學反應不是在定壓下進行嗎？為何要探討壓力改變時自由能的改變？其實化學反應進行時，組成不斷改變，各純物質的分壓也隨之改變，因此各成份的自由能，如何由原

先的標準壓力( $p^0 = 1 \text{ bar}$ )隨反應進行的程度而改變成另一壓力下之自由能，當然至關緊要。另外，若一化學反應系統內同時含有多少種純物質時，另一物理量  $\mu$ ，就顯得格外重要：

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j \neq n_i} \dots \dots \dots \quad (3)$$

上式的  $\mu_i$  稱為  $i$  成份的化學能(chemical potential)，即溫度、壓力及  $i$  成份以外的莫耳數均固定不變時，其自由能隨  $i$  成份莫耳數改變的變化量，亦可將其看成莫耳自由能(molar Gibbs energy)。既然化學能和自由能完全正相關，可將(2)改寫成下式

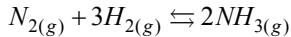
$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,n_j \neq n_i} = \left( \frac{\partial G^0}{\partial n_i} \right)_{T,n_j \neq n_i} + RT \ln \frac{p_i}{p^0}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p^0} \dots \dots \dots \quad (4)$$

其中  $\mu_i^0$  稱為  $i$  成份的標準化學能， $\mu_i$  為其在不同壓力的化學能，若乘上莫耳數即等以自由能。

## 參、化學反應進行時自由能及化學能的變化情形

化學反應進行時，化學能究竟如何變化，在反應進行到何種程度時會達到平衡呢？現以哈柏法製氮的反應實例加以說明，為了簡化起見，我們將所有氣體均視為理想氣體。



由上式可知某一特定時刻，其反應自由能的變化量( $\Delta_r G$ )等於當時各成份化學能乘以莫耳數變化量的總和：

$$\Delta_r G = 2\mu_{NH_3} - \mu_{N_2} - 3\mu_{H_2} \quad (\text{將各成份之化學能以(4)式代入})$$

$$\Delta_r G = 2(\mu_{NH_3}^0 + RT \ln \left( \frac{p_{NH_3}}{p^0} \right)) - (\mu_{N_2}^0 + RT \ln \left( \frac{p_{N_2}}{p^0} \right)) - 3(\mu_{H_2}^0 + RT \ln \left( \frac{p_{H_2}}{p^0} \right))$$

$$\Delta_r G = (2\mu_{NH_3}^0 - \mu_{N_2}^0 - 3\mu_{H_2}^0) + RT \left( \ln \left( \frac{p_{NH_3}}{p^0} \right)^2 - \ln \left( \frac{p_{N_2}}{p^0} \right) - \ln \left( \frac{p_{H_2}}{p^0} \right)^3 \right)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q), \quad Q = \frac{\left( \frac{p_{NH_3}}{p^0} \right)^2}{\left( \frac{p_{N_2}}{p^0} \right) \times \left( \frac{p_{H_2}}{p^0} \right)^3} \dots \dots \dots \quad (5)$$

由(5)式可以看出反應進行到任何程度時，反應自由能的變化情形，其中  $\Delta_r G^0$  稱為標準反應自由能，是假設在 1bar 的壓力時，各個反應物在未經混合的情況下，直接變成已經

各自分開的生成物時，其化學能的變化量，即等於各個純生成物的化學能乘以其生成的莫耳數，減去各個純反應物的化學能乘以其消耗的莫耳數。 $Q$  值稱為反應商(reaction quotient)， $\Delta_rG$  代表反應進行到某一時刻的反應自由能。當  $\Delta_rG < 0$  時，由熱力學第二定律可知，反應會自發性的往右進行，使其  $Q$  值逐漸變大。若  $\Delta_rG > 0$  時，其逆反應會自發性進行，使其  $Q$  值逐漸變小。唯有當  $\Delta_rG = 0$  時，正逆反應速率相等，達到平衡狀態。此時正逆反應雖繼續進行，唯  $Q$  值維持不變，此時習慣以  $K_p$  表示，稱為壓力平衡常數(pressure equilibrium constant)。

$$\Delta_rG = 0 = \Delta_rG^0 + RT \ln K_p$$

$$\Delta_rG^0 = -RT \ln(K_p) , \quad K_p = \frac{\left(\frac{p_{NH_3}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{N_2}}{p^0}\right) \times \left(\frac{p_{H_2}}{p^0}\right)^3} \quad (6)$$

## 肆、不同類型的平衡常數

平衡常數因應不同的反應類型有各種不同的表示法，例如莫耳分率平衡常數( $K_x$ ，mole fraction equilibrium constant)及濃度平衡常數( $K_c$ ，concentration equilibrium constant)。經由下列公式的簡單替換可將  $K_p$  轉換成  $K_x$ ：

若以大寫的  $P$  代表系統平衡時的總壓，則各成份物質的分壓等於其莫耳分率( $x$ )乘以總壓，如下所示：

$$p_{NH_3} = x_{NH_3} \times P , \quad p_{N_2} = x_{N_2} \times P , \quad p_{H_2} = x_{H_2} \times P \quad (\text{代入(6)式的 } K_p \text{ 中})$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{NH_3}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{N_2}}{p^0}\right) \times \left(\frac{p_{H_2}}{p^0}\right)^3} = \frac{\left(\frac{x_{NH_3} \times P}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{x_{N_2} \times P}{p^0}\right) \left(\frac{x_{H_2} \times P}{p^0}\right)^3} = \frac{(x_{NH_3})^2}{(x_{N_2})(x_{H_2})^3} \times \left(\frac{P}{P^0}\right)^{-2}$$

$$K_p = K_x \times \left(\frac{P}{P^0}\right)^{-2} , \quad K_x = \frac{(x_{NH_3})^2}{(x_{N_2})(x_{H_2})^3} \quad (7)$$

相同的，由於假設各氣體均為理想氣體，所以各成份氣體的分壓也可以用體積莫耳濃度表示，如下：

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} = C_i RT \quad (\text{將其代入(6)式的 } K_p \text{ 中})$$

(8)式的推導過程中，引進  $C^0 = 1 \text{ mol/L}$ ，由於各成份物質的分子、分母同除於  $C^0$ ，故其值和單位均不會改變。

查表得知在 298K 時，氯的莫耳生成自由能( $\Delta_f G^0$ )為-16.5kJ/mol，讓我們來算算看其  $K_p$ 、 $K_x$ 、 $K_c$  各為多少？

$$\Delta_r G^0 = 2\mu_{NH_3}^0 - \mu_{N_2}^0 - 3\mu_{H_2}^0 = 2 \times (-16.5) - 1 \times 0 - 3 \times 0 = -33.0 \text{ kJ/mol}$$

將上列的數值代入(6)式中  $\Delta_r G^0 = -RT \ln(K_p)$

$$-33000 \text{ Jmol}^{-1} = -(8.314 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln(K_p))$$

$$\ln(K_p) = 13.3 \quad K_p = 6.0 \times 10^5$$

知道了  $K_p$  便可利用(7)、(8)兩式求出  $K_x$  和  $K_c$ ，首先假設系統平衡時的總壓為 2bar( 1 bar =  $10^5$ Pa) 則  $K_x$  可由(7)得知如下：

$$K_p = K_x \times \left(\frac{P}{P^0}\right)^{-2} = K_x \times \left(\frac{2bar}{1bar}\right)^{-2} \quad K_x = 2.4 \times 10^6$$

利用(8)式可求出  $K_c$ ，而且式中  $C^0 RT$  的单位和  $p^0$  的单位相同，分子分母可以彼此删除（另外， $C^0 = 1 \text{ mol/L} = 1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \times 10^3$ ）

$$K_p = K_c \times \left( \frac{C^0 RT}{p_0^0} \right)^{-2} = K_c \times \left( \frac{1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \times 10^3 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{1 \times 10^5 \text{ Pa}} \right)^{-2} = K_c \times (24.8 \frac{\text{J}}{\text{Pa} \times \text{m}^3})^{-2}$$

上式中將 SI 單位代入後，則有單位的部分經過互相抵消，最後留下  $J/(Pa \times m^3)$ ，事實上分母中壓力的單位  $Pa=N/m^2$ ，若乘上  $m^3$  後，便等於力乘上距離( $w=F \times l$ ，牛頓×米)，恰

恰是能量的單位焦耳(J)，因此分子分母將 J 消去，當然也是沒有單位。經由上式的計算：

$$K_c = 6.0 \times 10^5 \times (24.8)^2 = 3.7 \times 10^8$$

$K_p$ 、 $K_x$ 、 $K_c$  均為平衡常數，由於表達的類型不同，數值雖然不同，但都沒有單位。

## 伍、再論平衡常數有沒有單位

經過上面的公式的推導可知，壓力平衡常數( $K_p$ )或反應商(Q)均沒有單位，因為從式(5)、式(6)中可看出，不管任一反應物或生成物的分壓，在式中均需除以標準壓力，所以在自然對數( $\ln$ )內的數值自然沒有單位。另外，式中除上標準壓力 1 bar 的原因，並非刻意為了使平衡常數沒有單位而加上去的，而是源自於(2)式中，壓力的積分從  $p_1$  到  $p_2$ ，而 IUPAC 刻意將  $p_1$  定義為標準狀態的壓力(1 bar)，因此查表所得的  $\Delta_f G^0$  及  $K_p$  數據才得以跨國統一。或許有人堅持使用不同的壓力單位，如 1atm、1torr 當成標準狀態時的壓力，其實這樣也不會影響沒有單位的事實，因為  $\ln(p_2/p_1)$  的數學式中，分子、分母的單位相同，始終要互相消掉，因此使用不同的壓力單位，求出來的平衡常數，也不會有單位，但是其相對應的標準反應自由能，自然會和定義  $p = 1 \text{ bar}$  的標準狀態不同。

另外，從式(5)的等式也可看出，兩邊的單位必須一致：

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q) \quad , \quad Q = \frac{\left( \frac{p_{NH_3}}{p^0} \right)^2}{\left( \frac{p_{N_2}}{p^0} \right) \times \left( \frac{p_{H_2}}{p^0} \right)^3} \dots \dots \dots \quad (5)$$

等號左邊反應自由能的單位為焦耳(J)，右邊第一項標準反應自由能的單位亦為 J，右邊第二項  $RT$  的單位也是 J，因此  $\ln(Q)$  不能有單位，否則等號兩邊的單位便會不相等，(6)式的情況也是相同的道理， $K_p$  沒有單位。

既然  $K_p$  沒有單位，由其衍生出來的  $K_x$ 、 $K_c$  當然也沒有單位。但是由上面的推導可知，其數值會不一樣。例如  $K_x$  主要是以各氣相成份的莫耳分率來表示平衡常數，當生成物的係數和不等於反應物的係數和時，其  $K_p$  和  $K_x$  的關係式如下：

$$K_p = K_x \times \left(\frac{P}{P^0}\right)^{\Delta n}$$

其中  $\Delta n = (\text{氣相生成物的係數和}) - (\text{氣相反應物的係數和})$ , 前敘氮的合成, 其值  $\Delta n$  為-2。由上式可知平衡常數以  $K_x$  表示, 其值等於  $K_p / (P/p^0)^{\Delta n}$  和總壓( $P$ )有關, 因此數值和  $K_p$  不同。相同的,  $K_p$  和  $K_c$  的關係式如下:

$$K_p = K_c \times \left( \frac{C^0 RT}{p^0} \right)^{\Delta n}$$

當  $\Delta n = 0$  時， $K_p = K_c$ ，其數值相等，但是  $\Delta n$  不為零時，兩者的數值便不一樣。

## 陸、結論

氣相的化學反應進行時，在反應物變成生成物的過程中，各成份物質的分壓不停地改變，因此要計算其化學能的改變，必須透過各成份化學能隨壓力改變的關係式，由壓力  $p^0$  到  $p$  對其關係式積分，再乘上相對應的莫耳數變化，才能克盡其功。經過上面基本熱力學公式的推導中可知，同一化學反應的平衡常數，會有各種不同型態的表示法，例如  $K_p$ 、 $K_x$  和  $K_c$ ，其數值不一定相等，但卻都一樣不具有單位。然而有關普通化學和高中化學的教科書，在書寫平衡常數時一律把  $p^0$  省略掉，一來是為了方便，一來是學生尚未學習到有關熱力學的教材，無法說明及推導。將  $p^0$  省略，常會帶來平衡常數有沒有單位的困擾，在換算  $K_p$  和  $K_c$  時，更容易懷疑右列等式： $K_p = K_c \times (RT)^{\Delta n}$ ，等號兩邊的單位到底要怎樣併湊才能相等？據此，筆者建議在高中階段，教授所有的平衡常數一律不宜使用單位，以利和後續的大學教育接軌，而代入平衡常數定律式的數值均採用 SI 單位，壓力用 Pa，氣體常數 R 的單位則使用  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。若居於常年的習慣，壓力一定要使用 atm，則 R 的單位記得使用  $0.082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ，否則在諸多計算上的問題，常會產生單位錯置，以致發生不可預期的錯誤。尤其教師命題時，更不宜出現有單位的平衡常數，以免誤導學生，造成牢不可破的迷失概念。

本文為簡化起見，將氣體均當做理想氣體操作，事實上和真實氣體之間仍有偏差需要修正。真實的情況，在氣體時平衡常數定律式中的分壓均用逸壓(f, fugacity)取代，而溶液時則用活性(a, activity)置換，由於其推導的過程較為複雜、抽象，但相對於使用理想氣體所推導的結果，並沒有太多的差別，因而在此次略而不述。

## 參考資料

- 鍾崇燊(1997)：化學平衡常數的單位。科學教育月刊，196，43~46。
- 楊秉恭，曹葉，陳惟謙，鍾崇燊(2002)：概念改變的教學：平衡常數與標準自由能變化。化學教育，60，129~134。
- P. W. Atkins (1994), *Physical Chemistry* (5th ed.).p.271~310. Oxford University Press, Oxford.
- Ira N. Levine (1988), *Physical Chemistry* (3rd ed.).p. 170 ~180. McGRAW-HILL.