

那些反應會出現勒沙特列原理誤判之再造訪

邱智宏

壹、前言

勒沙特列原理(Le Chatelier's principle)一直被廣泛地應用於預測化學反應移動的方向，即在平衡系統中，若添加一個因素擾亂系統時，則平衡會朝抵消此一因素的方向移動，直到重新達到平衡。但是已有作者指出，勒沙特列原理在一些特定的反應中會出現完全相反的情形，例如在一定溫、定壓下的平衡系統中，添加反應物，依照勒沙特列原理欲抵消此一因素，則平衡必須朝生成物的方向移動。但是有些反應，在平衡狀態時添加反應物，平衡卻朝反應物的方向移動，反而使干擾的因素更形增大。雖然相關文章（見參考資料 1，2）中提到，特殊的反應會出現這種狀況，例如氨氣的合成，但是除了特例以外，那些反應會有相同的情形，卻沒有延伸、簡易的論述。本文擬仍以氨氣的合成為例，並推論至何種反應？具有何種特徵？會有違反勒沙特列原理的情形，並解釋其原因。

貳、平衡常數(K_x)及反應商(Q_x)

反應如式(1)所列，定溫、定壓下將各項參與反應的氣體均視為理想氣體，則其平衡常數可表示如式(2)：

$$aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightleftharpoons cC_{(g)} + dD_{(g)} \quad (1)$$
$$K_p = \frac{\left(\frac{p_C}{p^\circ}\right)^c \times \left(\frac{p_D}{p^\circ}\right)^d}{\left(\frac{p_A}{p}\right)^a \times \left(\frac{p_B}{p}\right)^b} = \frac{\left(\frac{n_C}{n_t} \times p\right)^c \times \left(\frac{n_D}{n_t} \times p\right)^d}{\left(\frac{n_A}{n_t} \times p\right)^a \times \left(\frac{n_B}{n_t} \times p\right)^b} \times (p^\circ)^{\Delta n}$$
$$= \frac{\left(\frac{n_C}{n_t}\right)^c \times \left(\frac{n_D}{n_t}\right)^d}{\left(\frac{n_A}{n_t}\right)^a \times \left(\frac{n_B}{n_t}\right)^b} \times \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{\Delta n} = K_x \times \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{\Delta n} \quad (2)$$

上式中 p° 、 p 分別為標準壓力(1 bar)及系統的總壓， n_t 為所有反應物及生成物的莫耳數總和， n_a 、 n_b 、 n_c 和 n_d 分別為 A、B、C 和 D 的莫耳數， $\Delta n = a + b - c - d$ ，即氣相反應物的係數和減氣相生成物的係數和。當反應的系統總壓也為常見的 1 bar 時，此時 $K_p = K_x$ 。 K_x 稱為以莫耳分率表示的平衡常數，可改寫如下：

$$K_x = \frac{\left(\frac{n_C}{n_t}\right)^c \times \left(\frac{n_D}{n_t}\right)^d}{\left(\frac{n_A}{n_t}\right)^a \times \left(\frac{n_B}{n_t}\right)^b} = \frac{n_C^c \times n_D^d}{n_A^a \times n_B^b} \times n_t^{\Delta n} \quad (3)$$

(3)式中各物質的莫耳數均為平衡時之數值，若不是平衡狀態的莫耳數則可表示如下：

$$Q_x = \frac{\left(\frac{n_C}{n_t}\right)^c \times \left(\frac{n_D}{n_t}\right)^d}{\left(\frac{n_A}{n_t}\right)^a \times \left(\frac{n_B}{n_t}\right)^b} = \frac{n_C^c \times n_D^d}{n_A^a \times n_B^b} \times n_t^{\Delta n} \quad (4)$$

其中 Q_x 稱為反應商(reaction quotient)，依熱力學的原理，若

1. $Q_x < K_x$ ，則系統會往右移動，調整各物質的濃度，直至兩者相等。
2. $Q_x = K_x$ ，則系統處於平衡狀態。
3. $Q_x > K_x$ ，則系統會往左移動，調整各物質的濃度，直至兩者相等。

參、微分 Q_x 值求極值

為了要聚焦於添加反應物對 Q_x 值的影響，我們設定下列函數：

$$f(n_A) = Q_x - K_x = \frac{n_C^c \times n_D^d}{n_A^a \times n_B^b} \times n_t^{\Delta n} - K_x \quad (5)$$

當 $f > 0$ 時，反應會朝反應物的方向移動，以調整反應商， $f < 0$ 時，正好相反， $f = 0$ 時則處於平衡狀態。為了觀察(5)式，添加反應物 A，有無出現大於 0 的現象，即添加反應物，有没有可能出現系統往反應物方向移動的情形，因此必須對(5)式微分，其中 K_x 在定溫下為常數，所以

$$\frac{\partial f}{\partial n_A} = \frac{\partial Q_x}{\partial n_A} = \frac{n_C^c \times n_D^d}{n_B^b} \times \left(\frac{\Delta n \times n_t^{\Delta n - 1}}{n_A^a} - \frac{a \times n_t^{\Delta n}}{n_A^{a+1}} \right) = \frac{n_C^c \times n_D^d \times n_t^{\Delta n - 1}}{n_B^b \times n_A^a} \times \left(\Delta n - a \times \frac{n_t}{n_A} \right) \quad (6)$$

由上式可知 $\frac{n_C^c \times n_D^d \times n_t^{\Delta n - 1}}{n_B^b \times n_A^a}$ ，一定大於 0，因此 $\frac{\partial Q_x}{\partial n_A}$ 是否大於 0，由 $(\Delta n - a \times \frac{n_t}{n_A})$ 是否

大於 0 決定。若其等於 0 時，會出現極值。若大於 0 則代表添加反應物 A， Q_x 值跟著變大，依照熱力學的原理，此時若出現 $Q_x > K_x$ ，則反應會朝反應物的方向移動，以減小 Q_x 值，此移動的方向正好與勒沙特列原理的預測相反。此現象出現的條件，可由(5)、(6)

二式得知必須(1) $\frac{\partial f}{\partial n_A} > 0$ ，且(2) $f = Q_x - K_x > 0$ ，前者可由下式表達

$$\Delta n - a \times \frac{n_t}{n_A} > 0, \quad \frac{n_A}{n_t} > \frac{a}{\Delta n}$$

各物質的總莫耳數永遠大於各單一物質的莫耳數，所以： $n_t > n_A > 0$ ，另外，由係數均化簡為整數的化學方程式可知 Δn 和 a 均為正整數，因此上式可整理如下

$$\Delta n > a \geq 1 \quad (7)$$

$$1 > \frac{n_A}{n_t} > \frac{a}{\Delta n} > 0 \quad (8)$$

由(8)式可知， Δn 不能為負值，且所有氣相反應物的係數和，減去所有氣相生成物的係和必須大於等於2，如果為負值或0上式不成立，如果為1，則出現莫耳分率大於1的現象。利用(7)、(8)二式，及初始狀況各物質的莫耳數，便能判斷一個化學反應式，有無出現違反勒沙特列原理的可能。若反應方程式合乎右式的條件： $1 > \frac{a}{\Delta n} > 0$ ，接下來只

要添加足夠數量的反應物，使得 $\frac{n_A}{n_t} > \frac{a}{\Delta n}$ ，便能使(5)式大於0，出現添加愈多反應物，平衡反而朝反應物的方向移動。我們以哈柏法合成氨的反應為例，說明(7)、(8)二式的應用，如何由初始濃度預知，在定溫定壓下達到平衡後再添加反應物，是否會出現勒沙特列原理預測的例外。

肆、違反勒沙特列原理的實例

哈柏法製氨的反應如式(9)所列，其定溫、定壓下將各項參與反應的氣體均視為理想氣體。



經查表得知，在400K、1bar的條件下，(9)式的 $K_p=K_x=35.596$ ，當 n_{N_2} 、 n_{H_2} 和 n_{NH_3} 的初始莫耳數各為0.10mol，在系統達成平衡時，經計算各物種的莫耳數分別為0.0902、0.0705和0.1197 mol。此時在定壓下，分別於系統中添加不同莫耳數量的氮氣，其他物種維持不變，即可觀察其反應商的變化情形如表一，並依表一的數據繪圖，詳如圖一。

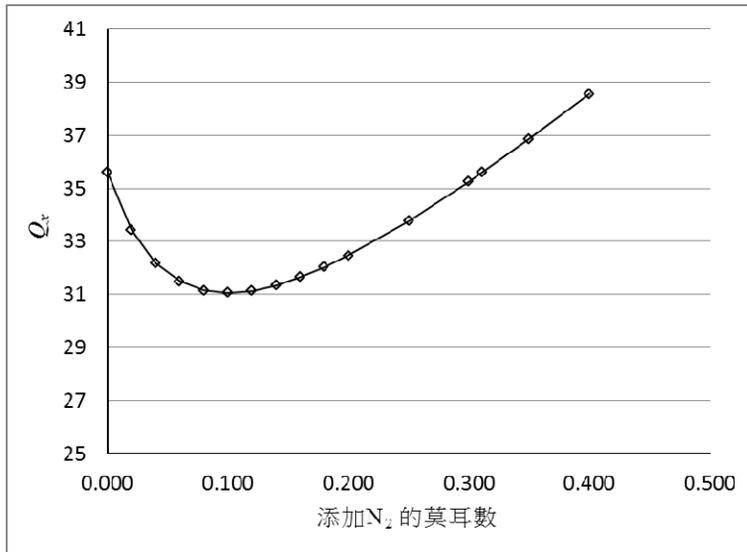
由初始莫耳數，及(9)式可知， $\Delta n=2$ 、 $a=1$ 、 $n_t=0.3$ 、 $n_{N_2}=0.1$ ，由(8)式可知 $\frac{a}{\Delta n} = \frac{1}{2}$ 。若

所添加的氮氣莫耳數等於0.1時， $\frac{n_{N_2}}{n_t} = \frac{0.1+0.1}{0.3+0.1} = \frac{1}{2}$ ，則會出現極值。由表一及圖一可看

出，於平衡狀態，即未添加氮氣時，此時 $Q_x=K_x$ ，此點正好在Y軸上。再添加0.02 mol的氮氣時，其 Q_x 為33.439，較平衡常數35.569小，此時系統會往生成物移動以增大 Q_x 值。隨著添加更多氮氣的莫耳數， Q_x 的值愈變愈小，代表系統有更大的趨勢往右移動，但這種趨動的力量在添加氮氣為0.10 mol附近達到最大，然後 Q_x 值逐漸變大，大約在0.311mol時， $Q_x=K_x$ 此時為另一個新的平衡狀態。

表一、 $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ 的平衡系系統中，添加不同量的干擾氮氣觀察其 Q_x 的變化

添加 N_2 莫耳數	0.000	0.020	0.040	0.060	0.080	0.100	0.120	0.140
Q_x	35.596	33.439	32.196	31.502	31.163	31.067	31.144	31.351
添加 N_2 莫耳數	0.160	0.180	0.200	0.250	0.300	0.311	0.350	0.400
Q_x	31.654	32.034	32.474	33.768	35.254	35.599	36.866	38.565



圖一、平衡狀態(定溫定壓)時添加不同莫耳數的干擾氮氣與反應商間的關係圖

但至此以後，添加更多的氮氣，卻使 Q_x 值大於平衡常數，例如添加氮氣 0.350mol 時， Q_x 為 36.866 大於 35.569，因此平衡會向反應物的方向移動，以降低 Q_x 值，換句話說添加更多反應物，卻生成更多反應物，此效應恰恰與勒沙特列原理相反。由圖一中可看出有二個點特別重要，和 (7)、(8) 兩式的結論完全相符。其一為極小值，即

$$\frac{n_{N_2}}{n_t} = \frac{a}{\Delta n} = \frac{1}{2}$$

，此時開始出現斜率由負轉正。另一點則為 $Q_x = K_x$ 之時機，即(5)式之

$f(n_{N_2}) = 0$ ，此點以後添加更多的氮氣，平衡反而朝產生更多反應物的方向移動。

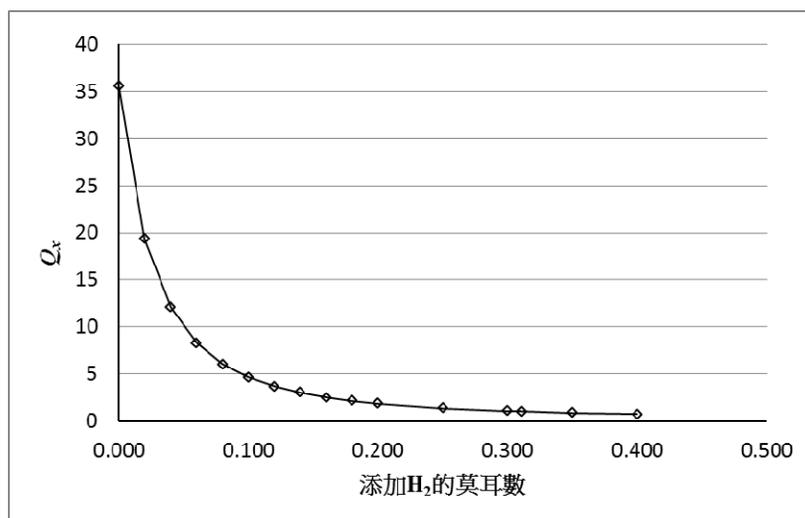
如果將添加氮氣改成氫氣，有無類似有極值的情形出現？因為此時 $a=3$ 、 $\Delta n=2$ ，出現(8)式中氫氣的莫耳分率大於 1 的情形，如下所列與事實不符，所以不會有違反勒沙特列原理的狀況出現。

$$\frac{n_{H_2}}{n_t} > \frac{a}{\Delta n} > \frac{3}{2}$$

利用表一相同的條件，在定溫定壓下，分別在系統中添加不同莫耳數量的氫氣，其他物種不作改變，藉以觀察其反應商的變化情形如表二，並依表二的數據將其繪圖，詳如圖二。由圖及表中確實可看出，其中並無極大極小值， Q_x 值恒小於 K_x 值，因此不會出現上述添加氮氣平衡往反應物方向移動的情形。

表二、 $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ 的平衡系系統中，添加不同量的干擾氫氣觀察其 Q_x 的變化

添加 N_2 莫耳數	0.000	0.020	0.040	0.060	0.080	0.100	0.120	0.140
Q_x	35.596	19.317	12.073	8.274	6.047	4.633	3.681	3.007
添加 N_2 莫耳數	0.160	0.180	0.200	0.250	0.300	0.311	0.350	0.400
Q_x	2.514	2.140	1.851	1.356	1.051	1.000	0.848	0.706



圖二、平衡狀態時添加不同莫耳數的氫氣干擾與反應商間的關係圖

由(5)式是否大於 0，可以判斷平衡系統受到添加氮氣的干擾，究竟會往那一個方向調整？重新達到平衡狀態。圖一中曲線的斜率由負轉正時 ($x_{N_2} = \frac{1}{2}$)，並不代表系統調整的方向開始由朝生成物移動轉向朝反應物移動，因為此時 Q_x 的值仍小於平衡常數 K_x ，即 $f(n_{N_2}) < 0$ ，系統仍須往生成物的方向移動以增大 Q_x 值。當 $Q_x = K_x$ 時， $f(n_{N_2}) = 0$ ，

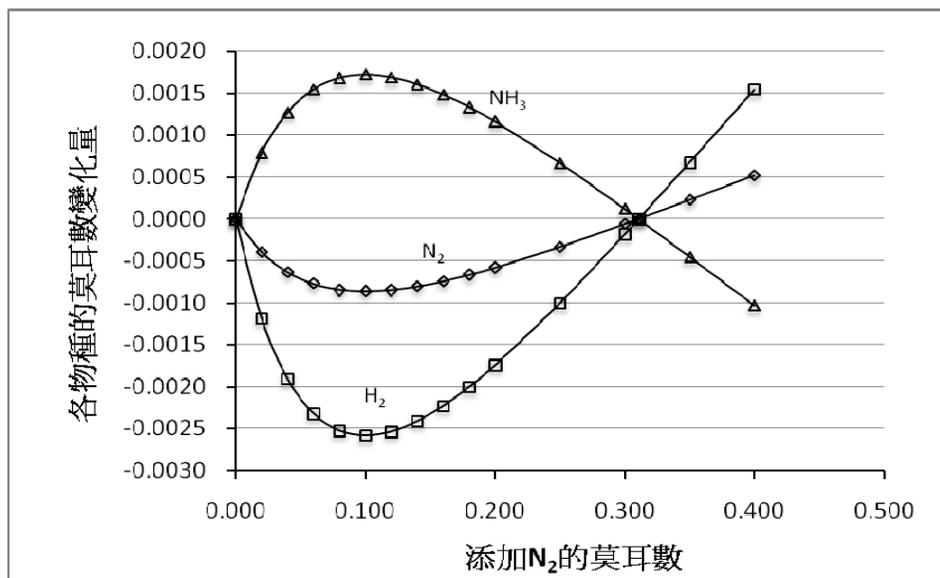
此時系統即處於一新的平衡狀態，利用上述相關數據可求出當添加 0.311 mol 的氮氣時即為此點，超過此點以後 $f(n_{N_2}) > 0$ ，代表雖然添加反應物系統反而朝反應物的方向移動。

為了更清楚起見，我們將表一中的每一點，即添加氮氣以後，重新計算達到新平衡後各物種的莫耳數，然後將其減去原平衡各物種的莫耳數，其詳細數據如表三，並將其繪圖如圖三。以氮氣為例，原平衡的莫耳數為 a ，添加 x 莫耳以後重新達到新平衡時其莫耳數變成 y ，若其變化量大於 0，即 $y - (a+x) > 0$ 時，代表原平衡系統朝反應物的方向移動達成新平衡，若 $y - (a+x) < 0$ 則反之。

由圖三可看出，添加氮氣的莫耳數在 0.10 mol 之前，達到新平衡反應物的莫耳數均減少，生成物(氨)的莫耳數增加，代表反應朝生成物的方向移動。但在此點以後，反應物減少的量漸次變小，但反應仍朝生成物的方向移動。直到添加為 0.311 mol 時，系統又達到一個新的平衡， $f(n_{N_2}) = 0$ 。此點以後隨著添加更多的氮氣，新平衡之反應物的莫耳數反而比原平衡多，代表添加更多的反應物，反應卻仍朝反應物的方向移動。

表三、 $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ 的平衡系系統中，添加氮氣後達到新平衡後，將各物種新平衡減原平衡的莫耳數變化量一覽表

添加 N_2 莫耳數	N_2 變化量	H_2 變化量	NH_3 變化量
0.000	0.000000	0.000000	0.000000
0.020	-0.000396	-0.001188	0.000792
0.040	-0.000636	-0.001908	0.001272
0.060	-0.000774	-0.002322	0.001548
0.080	-0.000842	-0.002526	0.001684
0.100	-0.000862	-0.002585	0.001723
0.120	-0.000846	-0.002538	0.001692
0.140	-0.000804	-0.002413	0.001609
0.160	-0.000744	-0.002231	0.001487
0.180	-0.000668	-0.002005	0.001337
0.200	-0.000582	-0.001747	0.001165
0.250	-0.000335	-0.001006	0.000670
0.300	-0.000062	-0.000185	0.000123
0.311	0.000001	0.000002	-0.000001
0.350	0.000224	0.000672	-0.000448
0.400	0.000514	0.001541	-0.001027



圖三、在 $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ 的平衡系系統中，添加干擾氮氣後達到新平衡，各物種新平衡減原平衡的莫耳數變化量與添加氮氣間的關係圖

由反應商可以知道增加氮氣的莫耳分率，確實會使 Q_x 值變小，但卻同時使氫氣的莫耳分率變小，由於氫氣的莫耳數不變，總莫耳數增加，間接的使 Q_x 值變大，兩者的效應相反。當添加微量氮時，前者的效應較大。但是添加的量使其莫耳分率大於 0.5 時，後者因為有 3 次方的關係，使得效應逐漸加大，最終使得 Q_x 大於 K_x 。

再以下列二式的反應為例，在定溫、定壓下將各項參與反應的氣體均視為理想氣體：



在(10)式中，反應式的 $\Delta n=0$ ，因此不論初始濃度為何，平衡後再添加反應物，平衡均朝生成物的方向移動。在(11)中其 $\Delta n=3$ ，對於氫氣來說 $a=2$ ，只要添加氫氣的莫耳數加上初始莫耳數後，其莫耳分率大於 $2/3$ (即 $\frac{n_A}{n_t} > \frac{a}{\Delta n} > \frac{2}{3}$)，便有可能出現勒沙等列原理的例外。對於氧氣的部分 $a=1$ ，則氧氣的莫耳分率只要大於 $1/3$ 以後，就有可能出現類似的情形。

伍、結論

本文利用熱力學的原理推導反應式(1)的平衡常數和反應商，在定溫、定壓下假設其參與物種均為理想氣體，當添加反應物的莫耳數滿足： $1 > \frac{n_A}{n_t} > \frac{a}{\Delta n} > 0$ 時，則可能出現違

反勒沙特列原理的情況。並以合成氨氣的反應如式(9)為例，驗證在平衡系統中，添加反應物對平衡移動的影響。由上列討論及圖一可發現，添加氮氣時該反應的反應商在氮的莫耳分率為 0.50 時，即 $\frac{n_{N_2}}{n_t} = \frac{a}{\Delta n} = \frac{1}{2}$ 時會出現極小值，即反應商出現由大變小，再逐漸變大，最終穿過 $y = K_x$ 的平行線。在穿過此平行線以前， $Q_x < K_x$ ，系統會朝生成物的方向移動，增大 Q_x ，這部分和勒沙特列原理所預測的結果相同。但穿過 $y = K_x$ 的平行線以後， $Q_x > K_x$ ，系統會朝反應物的方向移動，減小 Q_x ，這部分和勒沙特列原理所預測的結果相反。反觀添加氫氣的情況，則沒有相似的情況，完全和勒沙特列原理的預測相符。會出現此二種相反的情況，主要和反應式中各反應物的係數有關，由反應商對各反應物的微分關係中可知，係數愈大者愈不可能出現有極值的現象。

若上列操作是在定溫、定容下進行，則情況又完全不同。由於在定容下，除了添加莫耳數的反應物，其分壓會變大以外，其他物種的分壓均維持不變，因此其反應商必然變小，換句話說，不管反應式中各反應物的係數為何，只要添加反應物，系統必定朝生成物的方向移動，以降低此一因素的干擾，當然也和勒沙特列原理的預測一致。

參考資料

- Mark J. Uline and David S. Corti, *J. Chem. Educ.* 2006, 83, 138–144.
Katz, L. J. *Chem. Educ.* 1961, 38, 375–377.
Ira. N. Levine(2009), *Physical Chemistry*(6th ed.).p196~198,McGRAW-HILL Book Company.