

勒沙特列原理

——在推測鹽類溶解度與溫度之關係時之誤用——

原作者 George M. Bodner

譯者：國立台灣師範大學化學系 董有蘭

勒沙特列原理是中學生所熟習的。本文也是中學化學老師引發出來的。作者對問題的分析簡明易懂。謹予介紹 譯者

在討論勒沙特列原理 (Le Chatelier's principle) 時，很多教科書，都強調三種影響平衡系的因素：(1)增加反應物或生成物。(2)改變氣相系壓力。(3)改變平衡系的溫度。這三種因素中，(1)及(2)兩種因素只使平衡移動，而不改變平衡常數；但是因素(3)，溫度的改變，不僅使平衡移動，還會改變平衡常數的大小。

勒沙特列原理的意義是衆所熟習的，就是當一平衡系被施予某種因素以改變其情況時，平衡位置恒向使此因素減至最小的方向移動。最常討論的問題之一是吸熱或放熱的反應。一吸熱反應如

反應物 + 熱 $\rightleftharpoons$ 生成物 ($\Delta H = +$)
的平衡常數是因溫度升高而增大。反之，一放熱反應如

反應物 $\rightleftharpoons$ 生成物 + 熱 ($\Delta H = -$)
的平衡常數是因溫度升高而減小。

很多作者認為這種概念可以應用於飽和溶液。在飽和溶液中存在著固體溶質與溶液的動態平衡。因而建議，吸熱反應如

溶質 + 溶劑 + 熱 $\rightleftharpoons$ 溶液 ($\Delta H = +$)

在溫度升高時，溶解度就會增大。而放熱反應如

溶質 + 溶劑 $\rightleftharpoons$ 溶液 + 熱 ($\Delta H = -$)

當溫度升高時，溶解度就會減小。常常用來支持這種說法的例子有 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaCl , KNO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及 NaI 等。前三者的溶解熱 (Heat of solution) 均為正；後三者的溶解熱均為負。然而不幸的是， NaCl 與 NaI 兩者之溶解焓 (enthalpy of solution) 雖符號相反，但兩者之溶解度在溫度升高時，都呈現增大的趨勢。又由經驗知道， NaOH 溶解時是會發出熱 ($\Delta H = -$)；但是 NaOH 在水裡的溶解度，自 0°C 到 100°C ，增大了約十倍。事實上，在 31 種有數據可查的鈉鹽中，有 14 種具有負溶解焓，但是只有 Na_2SO_4 顯示溫度升高時，溶解度會降低。

經仔細檢查一些數據後，所得的結論是：書本上所列無機鹽溶解焓的符號，與其溶解度所受溫度的影響的關係，並沒有明顯的規律。如果對〔表一〕的數據加以考察，就不得不承認問題之嚴重了。

因為〔表 1〕中各種鹽類的積分莫耳溶解焓有正有負，有大有小，但是他們的溶解度，在溫度從 0°C 到 100°C 之間都是隨溫度升高而變大的。

討論

〔表1〕鹼金屬及鹼土金屬鹵化物在無限稀薄時的積分莫耳溶解焓^{a, b} (仟卡/莫耳)

X:	F	Cl	Br	I
M				
Li	1.059	-8.818	-11.717	-15.1
Na	0.213	0.914	-0.200	-1.81
K	-4.244	4.285	4.85	4.93
Rb	-5.80*	4.26	5.285	6.50*
Cs	-8.37*	4.50	6.24	7.46
Mg		-37.03	-43.3	-49.8
Ca	-2.7	-19.23	-24.61	-28.7
Sr	-2.10	-11.99	-16.82	-20.66
Ba	-1.90	-2.96	-5.61	-10.3*

a. 數據取自 Landolt-Bornstein, Group IV, Volume 2, Springer-Verlag, Berlin, 1976 and Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Circular 500, National Bureau of Standards, 1952.

b. 加*號的數據是在某特殊情況下求得。未加*號的是在 25°C 求得。

要了解何以世人都接受的原理,在如此簡單應用時會遭到挫折,就得先明瞭:(1)何以勒沙特列原理能應用於平衡常數與溫度之關係上。(2)何以塩類性質的小小改變會導致其溶解焓的符號及大小兩者之改變。(3)何以溶解焓之含意會含糊不清。

且從Gibb's 自由能(Gibb's free energy)在標準狀況下的改變(Standard state change), ΔG° 的定義及 ΔG° 與平衡常數K之關係談起。為衆所知

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2)$$

由式(1)及(2)可得

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3)$$

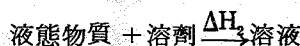
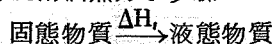
從(3)可以看出熵(ΔS)對平衡常數之影響與溫度無關。因此若以溫度對 $\ln K$ 微分,導出的結果必然是 ΔH° 的大小及符號決定溫度對平衡常數的影響。

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (4)$$

$$\frac{d(\ln K)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (5)$$

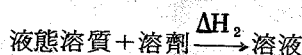
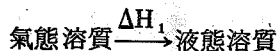
又是些什麼因素控制溶解焓之符號及大小的呢?讓我們來想一想固體物質溶於液體溶劑。

溶解過程可分為兩個熱力學步驟



因此溶解焓(ΔH_{sol})是 ΔH_1 與 ΔH_2 之總和。此處 ΔH_1 是固態物質的融解熱。 ΔH_2 是混合熱,即是溶質與溶劑相混時所釋放或吸收的熱。一理想溶液,根據定義,是既不吸熱也不發熱的(英文叫 Athermal-譯者)。也就是兩種液體相混時 $\Delta H=0$ 。因此,在理想情況下, ΔH_2 為零,而溶解焓等於融解熱 ΔH_1 。因為融解熱一定為正,故理想溶液中溶質之溶解度應該隨溫度之升高而增大的。在此種溶液中最常提到的例子是茶的溶於苯中。有機物質溶於有機溶劑中,溶解度是隨溫度升高而增大,此事實係 Lilje 與 Macomber 由觀察所得(註1),而幾乎已為世人所公認。因此當此一公認的事實遭到例外,如加熱使吡啶溴化氫(Pyridine hydrobromide)從氯仿中再結晶出來,就引起了極大的關注。

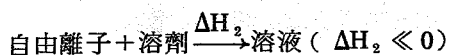
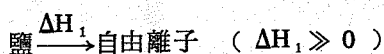
同樣的道理當氣體溶於作用微弱的溶劑中時,也可分下列二步:



同樣道理 ΔH_2 可略去不計,而第一步是氣體的液化,乃發熱反應,溶解焓為負。我們所得到的結

果也確是如此，那就是氣體的溶解度因溫度之升高而減小。

故在理想狀態下，如共價化合物在作用微弱的溶劑中的溶解度與溫度的關係，是合乎勒沙特列原理的。可是同樣的說法應用到鹽類在水中的溶解度與溫度之關係時，就得不到相同的滿意的結果，真是令人大吃一驚。其實還是其來有自，因為無機鹽的水溶液與理想溶液相去甚遠。無機鹽溶於水中，也可分成兩步：



ΔH_1 是自由離子變成晶體的相反過程所生的焓的改變，具有強烈的吸熱作用，因為要費很大的能量才能將結晶格子分開。 ΔH_2 是媒合能，而離子的水合是很強的發熱過程，因為荷電離子與極性水分子間有強大的吸引力。因此溶解焓， ΔH_{sol} ，反映出鹽類結晶能與離子媒合能之間的一種平衡。所以鹽類性質稍改變。就可能導致結晶能及水合能的改變，而兩者相對之大小，就影響到溶解焓之大小及符號。

討論了(1)及(2)後，讓我們來看第(3)點，即何以溶解焓有含糊不清之嫌。天真點說，溶解莫耳焓就是一莫耳的溶質溶於一定量的溶劑時所釋放或吸收的熱。不幸的是此過程釋放或吸收的熱與溶劑的量也有關，要正確的說是與溶劑莫耳數對溶質莫耳數之比值， n_b （一般都用 n_b 表示）有關。因為 n_b 可有無數多個值，某溶質的莫耳溶解焓也可有無數個值。溶解莫耳焓與 n_b 之理想關係，示於〔圖1〕。

積分莫耳溶解焓（Integral molar enthalpy of solution）， ΔH_{sol}^i 之定義為：一莫耳溶質溶於 n_b 莫耳溶劑的總熱量。因此， ΔH_{sol}^i 可以在任何濃度測量。但最普遍的是指 $\Delta H_{\text{sol}}^{i,\infty}$ ，即在無限稀薄時的積分莫耳溶解焓。或者說是一莫耳溶

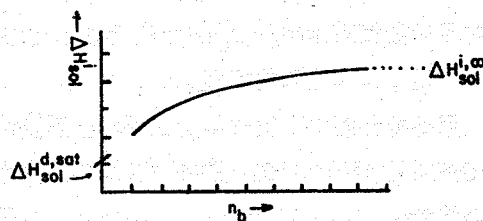


圖1 當 n_b 甚大時，即溶液很稀薄時， ΔH_{sol}^i 接近極限 $\Delta H_{\text{sol}}^{i,\infty}$ 。在 n_b 為任一值時所作切線與縱軸之交點，就是微分莫耳溶解焓， ΔH_{sol}^d 。當 n_b 之值接近飽和狀態時， ΔH_{sol}^d 接近極限 $\Delta H_{\text{sol}}^{d,sat}$ 。

質溶於無限量的溶劑中所生熱量的總和。很多參考資料中所列出的“溶解熱”（Heat of solution）實際就是 $\Delta H_{\text{sol}}^{i,\infty}$ 。不幸的是，何以 $\Delta H_{\text{sol}}^{i,\infty}$ 的符號與溶解度與溫度有關之事相關聯，找不出好理由。

與溶解度與溫度之關係相關聯的應該是微分莫耳溶解焓（Differential molar enthalpy of solution）， ΔH_{sol}^d 。也就是〔圖1〕中切線與縱軸之交點。當受重視的 ΔH_{sol}^d 之值，應該是 $\Delta H_{\text{sol}}^{d,sat}$ ，也就是飽和時的微分莫耳溶解焓。因為討論問題時要在平衡狀態才有意義。前文已說過溶解在飽和時，存在着固體溶質與溶液之間的動態平衡。應用 $\Delta H_{\text{sol}}^{i,\infty}$ 來解釋共價化合物溶於作用微弱溶劑時，其溶解度受溫度之影響，有相當的成功。若是用 $\Delta H_{\text{sol}}^{d,sat}$ 來解釋也是很成功的。因為在這些接近理想的情形下（即有機溶質溶於有機溶劑的情形）， $\Delta H_{\text{sol}}^{i,\infty}$ 及 $\Delta H_{\text{sol}}^{d,sat}$ 都有相當的一貫性。

但是，離子化合物之溶於水，情形就不一樣了。因為離理想太遠， $\Delta H_{\text{sol}}^{i,\infty}$ 及 $\Delta H_{\text{sol}}^{d,sat}$ 都不規則。稍一不慎的引用 $\Delta H_{\text{sol}}^{i,\infty}$ 數據，很可能得到混亂的結果。例如Mazo與Bernhard（註3）早就注意到醋酸鈉在無限稀薄時的積分莫耳溶解熱， $\Delta H_{\text{sol}}^{i,\infty}$ 是-4,140 仟卡/莫耳，而在飽和時的微分莫耳溶解焓， $\Delta H_{\text{sol}}^{d,sat}$ 為零或略帶正值。因此， $\Delta H_{\text{sol}}^{d,sat}$ 用來解釋醋酸鈉之溶解度因溫度升

高而增大，令人滿意。可惜的是只有有限的化合物有足夠數據可用來計算 $\Delta H_{\text{sol}}^{\circ}$ 。因此，這種概念的應用，還無足夠的把握。

用外插作圖法，已求得的20種鹼金屬及鹼土金屬鹽類的 $\Delta H_{\text{sol}}^{\circ}$ 值（註4）。用外插法求得鹼金屬鹵化物之 $\Delta H_{\text{sol}}^{\circ}$ 值，大多為零或略帶正值。與所觀察到這些鹽類之溶解度是隨溫度升高而增大的事實很一致。不過所有的數據並未具什麼特殊意義，以幫助推測溶解度與溫度之關係至某種精確程度。以NaOH及NaBr來說。當逐漸接近飽和時NaOH的 $\Delta H_{\text{sol}}^{\circ}$ 逐漸變的負得少（less negative），用外插法求得的 $\Delta H_{\text{sol}}^{\circ}$ 約為-2仟卡/莫耳左右。而NaBr的 $\Delta H_{\text{sol}}^{\circ}$ 在接近飽和時逐漸變的負得多（more negative）。但都與觀察所得溶解度與溫度之關係不相一致。更糟的是，將這種分析方法應用到鹼土金屬鹽類時，結果更壞。因為用外插法求得的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ， MgCl_2 及 MgBr_2 的 $\Delta H_{\text{sol}}^{\circ}$ 之值在-20至-40仟卡/莫耳之間，而每種鹽類的溶解度都隨溫度升高而增大。

如果我們將很多因素都考慮到，這種不正常現象還是可以解釋的。(1)我們對飽和時平衡狀態，看法未免太簡單了。以為所有的溶質 (M_xX_m) 在水溶液中都成了 $\text{M}^{\text{m}+}(\text{水合})$ 及 $\text{X}^{\text{x}-}(\text{水合})$ 離子，忽略了離子間的結合及溶液中的 M_xX_m 碎片（註5）。(2)平衡常數係指溫度，而非濃度，之比值。而溫度在鹽類飽和溶液中是很不理想的。(3)物質在溶解時因溫度改變而生的性質改變，是由於水合程度的改變所致。這種改變，也導了溶解焓大小及溶解度大小兩者之改變。(4)有些系（System）在任何情況下都不服膺勒沙特列原理（註6）特別是開放系（Open system）是違反此一原理的（註7）。

結論

爲了要對無機鹽類在水中溶解度與溫度間的關係，作個結論，我們認為：一般說來溶解度是隨溫度升高而增大的。化學及物理手冊上列有數據的鹽類，有94%以上是能滿足此一結論的就是有例外，這些例外的三分之二是含氧酸的鹽類如 SO_4^{2-} ， SeO_4^{2-} ， SO_3^{2-} ， AsO_4^{3-} 及 PO_4^{3-} 。

致謝

原作者向 J. Dudley Herron 及普渡大學化學教師研習會會員致謝。因為是他們最先提出了一個簡單的熱力學問題而引發寫出此文。他們對本文有所貢獻。謹致謝忱。 □

（原作者 George M. Bodner, Purdue University, W. Lafayette, IN 47907，原文載 Chemical Education, Volume 57, Number 2, Feb. 1980, Page 117-119.）

註解：註解中之（註1），（註2）等即參考資料中之(1)(2)……

參考資料

- (1) Lilje, K. C., and Macomber, R. S., J. CHEM. EDUC., 50, 567 (1973), and R. S. Macomber, J. Chem. Ed., 51, 555 (1974).
- (2) Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series, Group IV, Volume 2, p. 1, Springer-Verlag, Berlin, 1976.
- (3) Mazo, R. M., and Barnhard, R., J. CHEM. EDUC., 49, 639 (1972)
- (4) Enthalpy data were abstracted from Landolt-Börnstein, and from *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, Circular 500, National Bur-

eau of Standards, Washington, 1952. Solubility data were abstracted primarily from *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*, 4th Edition, by W.F. Linke and A. Seidell, American Chemical Society, Washington, 1965.

- (5) Haight, Jr., G.P., J. CHEM. EDUC., 55, 472 (1978).
- (6) *Physical Chemistry*, Second Edition, by Gilbert W. Castellan, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA, 1971, pp, 249-51.
- (7) Readers who are interested in specific

examples of violations of Le Chatelier's principle might wish to consult the following references: deHeer, J., J. CHEM. EDUC., 34, 375 (1957); Standen, A., J. CHEM. EDUC., 35, 132 (1958); deHeer, J., J. CHEM. EDUC., 35, 133 (1958); and Wright, P.G. *Educ. in Chem.* 6, 9 (1969). For a definitive treatment of the thermodynamics involved in violations of this principle consult the following references: Ehrenfest, P., *J. Russ. Phys. Soc.*, 41, 347 (1909); *Z. physik. Chem.*, 77, 227 (1911).

本中心三、四月大事記

1. 三月六日，台北市立忠孝國中自然科學實驗班舉行理化科教學研討會。
2. 三月十四日，台北市立大同國中數學科實驗班舉行教學研討會，教育部國教司方司長蒞臨指導。
3. 三月二十日，中正國防幹部預備學校數學科實驗班舉行教學研討會。
4. 三月二十日，台東縣立新生國中自然科學實驗班舉行生物科教學研討會。
5. 三月廿五日，教育部科學教育專案計畫實訪問團由韋副司長率領蒞臨本中心考察實際辦理情形。
6. 三月廿八日，台中縣立豐原國中數學科實驗班舉行教學研討會。
7. 四月十日，本中心向教育部提出七十一年度各課程改進計畫專案申請。
8. 四月十一日，台北縣立重慶國中數學科實驗班舉行教學研討會。
9. 四月十七日，國中數學課程改進計畫研究委員與教育部科學教育指導委員會數學科諮詢委員舉行聯席會議。
10. 四月廿四日，國中數學科實驗班學生舉行第三次會考。
11. 四月廿九日，高中數學課程改進計畫研究委員與教育部科學教育指導委員會數學科諮詢委員舉行聯席會議。
12. 三、四月份內，高中數學第三冊實驗教材已經打字完畢；高中物理、化學、生物、地球科學高二上實驗教材也即將編寫完成；國中理化、生物第三冊實驗教材已編寫一部分；各級技職學校課程改進計畫本年度問卷已印妥，將於五月份發出並舉行分區座談會。教材教法研究計畫本年度問卷已設計完成。□