

由高中化學四種代表性碳酸鹽與酸式碳酸鹽的溶解度差異探討鹽類沉澱的成因

劉燕孝* 古杰倫
臺北市立建國高級中學

壹、前言

背誦沉澱表可能是許多人在學習高中化學時最難忘的回憶之一。雖然沉澱現象是實驗觀測的結果，但學生們仍免不了想問，是什麼原因造成不同陰陽離子間配對產生的鹽類，溶解度大小不一呢？有什麼理論可以解釋嗎？或是，有沒有辦法「算」出一個具有意義的數值來衡量並相互比較呢？這些是高中教科書與坊間教材較少提及的部分，不過求知慾強的學生亟欲以他們現有的知識與能力加以了解這沉澱表背後的道理。

因此，本文將以 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 與 CaCO_3 等四種常見鹽類，來示範探討以上的問題。此四者既是重要的工業原料，也是高中教師在高三選修化學的無機化合物章節中，介紹鹼金及鹼土族化合物時必然會提到的代表性物質。但在比較四者各項性質的差異時，溶解度的大小順序就顯得不甚直觀，因此十分值得以此為範例來深入探究。

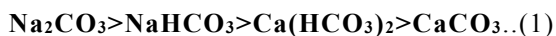
溶解度(Solubility)的定義，是在定溫、定壓下，每單位飽和溶液中所含溶質的量。

NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 與 CaCO_3 (calcite)等上述物質在常溫(20°C)下的溶解度數據如下表 1 (IUPAC, 2012; David, 1995)。

表 1、四種常見離子所組成的化合物在 20°C 下之溶解度

	Na^+	Ca^{2+}
HCO_3^-	NaHCO_3 9.6g/100g 水 0.114mol/100g 水	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 16.6g/100g 水 0.102mol/100g 水
CO_3^{2-}	Na_2CO_3 21.5g/100g 水 0.203mol/100g 水	CaCO_3 (calcite) 6.17×10^{-4} g/100g 水 6.17×10^{-6} mol/100g 水

由於在即將展開的討論中，所使用的所有物理量皆是以每莫耳為單位，故由表 1 可知，當溶質是以莫耳為單位時，溶解度大小關係的順序即如式(1)。



本文將整合高中基礎的熱力學(Thermodynamics)知識如赫斯定律(Hess's Law)等，以及選修化學的化學鍵章節中，探討離子晶體時所運用到的晶格能(Lattice Energy)、水合能(Hydration Energy)

* 為本文通訊作者

及波恩-哈柏循環(Born-Haber Cycle)等概念，同時引入較進階的亂度(Entropy)和吉布斯自由能(Gibbs Free Energy)等大學基礎熱力學定義與其應用，將相關知識結合，引導學生進行較正式的推導與分析，提供高中教師作為教學參考。

貳、以焓(Enthalpy)的角度分析

高中化學在探討能量時僅討論焓，並未涉及亂度因素。因此，本文將先單就焓的部分來探討，看是否已能解釋此四種物質溶解度差異之現象。

焓是以英文字母 H 表示。為了探討溶解反應的傾向，我們將要討論的是溶解焓(Enthalpy Change of Solution)，也就是溶解反應的焓變化(ΔH)。溶解焓與定壓下的溶解熱是相等的。若一個離子化合物的溶解焓為吸熱型，代表溶解成水溶液態離子後焓值是上升的；由於自然界會傾向**最低能量**，故推論溶解焓越大者，溶解度應會較差。反之，溶解焓越小者，其溶解度應會越好。以下將分別由兩個方法計算溶解焓，並分析之。

一、波恩-哈柏循環

根據赫斯定律可知，在其他條件不變的情況下，一個化學反應的反應熱只與起始和終了狀態有關，與變化途徑無關。因此，由晶格能、水合能以及溶解焓三者之間的關係，便可在已知晶格能和水合能的條件下求得物質的溶解焓，如圖 1、圖 2 所示(Gary Wulfsberg, 2000)。而晶格能有兩

種定義，其一是固態離子晶格變成氣態離子所需吸收的能量，恆吸熱；其二是氣態離子變成固態離子晶格所放出的能量，恆放熱。本文為方便探討，將採取第一種定義。

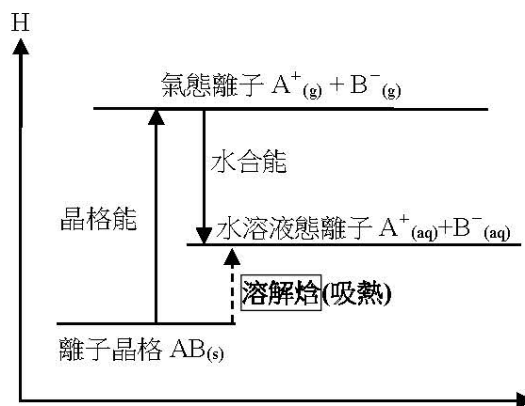


圖 1、吸熱型的溶解焓

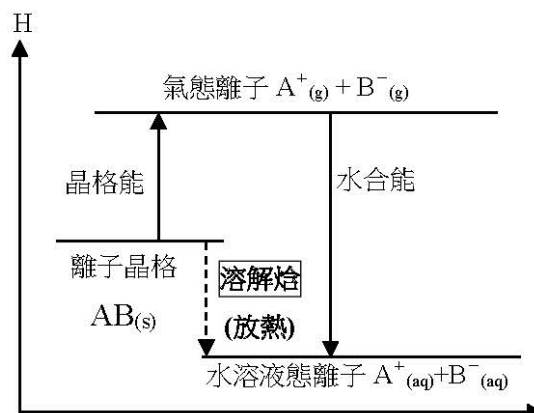


圖 2、放熱型的溶解焓

此法的最大限制在於 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{s})$ ，因為其在常溫下極不穩定，故缺乏晶格能的數據，亦無法利用赫斯定律透過其他反應來間接推得晶格能，因此僅能探討 Na_2CO_3 、

NaHCO₃ 與 CaCO₃ 這三個鹽類利用本法計算之結果。

根據表 2 中 NaHCO₃、Na₂CO₃ 與 CaCO₃ 的晶格能文獻數據 (David, 1995), 及表 3 中 Na⁺、Ca²⁺、HCO₃⁻ 與 CO₃²⁻ 的水合能文獻數據 (Smith, 1977), 分別求出 NaHCO₃、Na₂CO₃ 與 CaCO₃ 的溶解焓於表 4, 並將此三者的能量(焓)關係圖分別整理於圖 3 至圖 5。

表 2、三種鹽類的晶格能

鹽類	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	CaCO ₃
晶格能 (kJ/mol)	820	2016	2811

表 3、四種離子的水合能

離子	Na ⁺	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻
水合能 (kJ/mol)	-409	-1577	-380

表 4、三種鹽類的溶解焓(ΔH)之計算

鹽類	溶解焓(ΔH)之計算 (kJ/mol)
NaHCO ₃	820 - 409 - 380 = 31
Na ₂ CO ₃	2016 - 2×409 - 1314 = -116
CaCO ₃	2811 - 1577 - 1314 = -80

若單純由焓變化來預測「溶解焓越小, 溶解度越高」, 根據表 4 所計算之數據, 結果會是:



其中 CaCO₃ 的溶解度位於第二位, 與式(1)中 CaCO₃ 實際位於最後一位有出入。

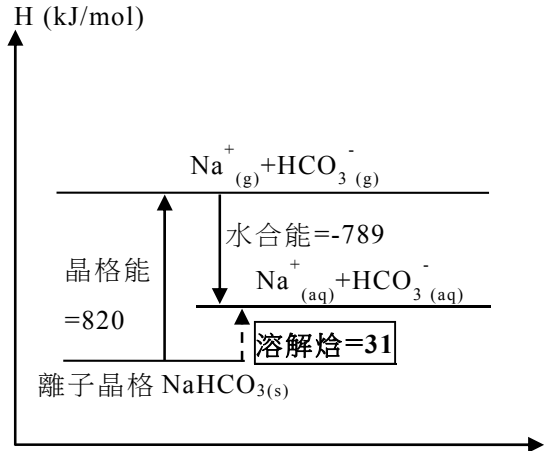


圖 3、NaHCO₃ 的能量(焓)關係圖

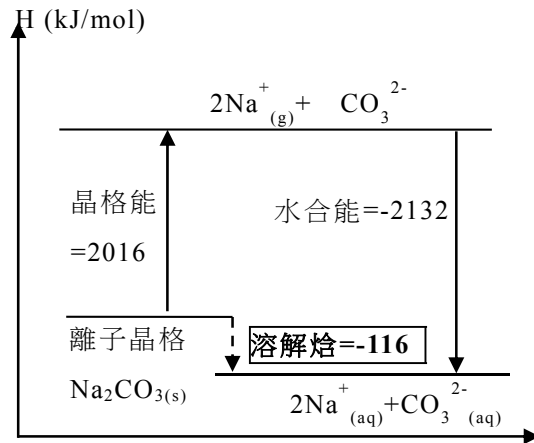


圖 4、Na₂CO₃ 的能量(焓)關係圖

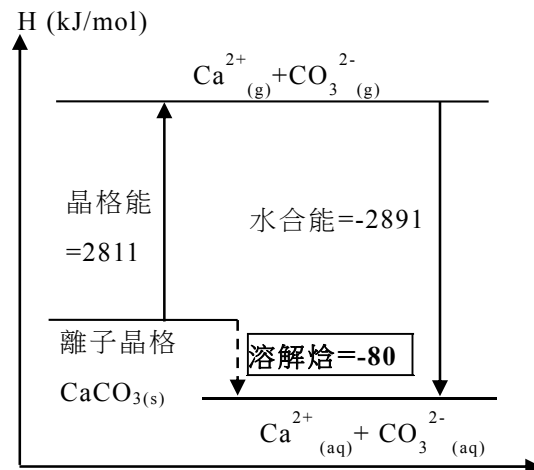
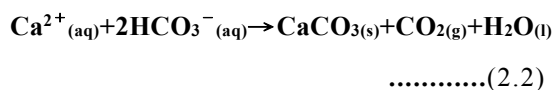


圖 5、CaCO₃ 的能量(焓)關係圖

二、生成焓的能量差

生成焓(Enthalpy of Formation)以 ΔH_f° 表示；在標準狀態(25°C)下的生成焓則稱為標準生成焓(Standard Enthalpy of Formation)，以 ΔH_f° 表示。若我們分別知道一個離子化合物在標準狀態下，該離子化合物沉澱以及其水溶液態離子的 ΔH_f° ，根據赫斯定律，則兩者之間的差就代表此沉澱物進行溶解反應的焓之變化量 (ΔH°)，也就是溶解焓。

由於 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{s})$ 在常溫下極不穩定，故其水溶液態離子的沉澱反應並非產生 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{s})$ ，而是：



故其溶解焓需由此反應式計算而得。因此，利用此計算能量差的方法便可分析 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 和 CaCO_3 這四個鹽類的溶解焓。

根據表 5 中相關化合物的標準莫耳生成焓文獻數據以及表 6 中 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 與 CO_3^{2-} 等離子的標準莫耳生成焓文獻數據(Chemistry-Reference, n.d.)，分別求出 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 與 CaCO_3 的溶解焓於表 7。其中 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 較特別，是以式(2.2)的反應式進行計算。

表 5、相關化合物的標準莫耳生成焓

化合物	$\text{NaHCO}_3(\text{s})$		$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$
$\Delta H_f^\circ(\text{kJ/mol})$	-947.68		-1130.94
化合物	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{CaCO}_3(\text{s})$
$\Delta H_f^\circ(\text{kJ/mol})$	-393.51	-285.83	-1206.92

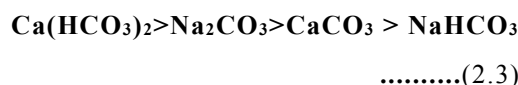
表 6、四種離子的標準莫耳生成焓

離子	$\text{Na}^+(\text{aq})$	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$
$\Delta H_f^\circ(\text{kJ/mol})$	-240.10	-542.83
離子	$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$
$\Delta H_f^\circ(\text{kJ/mol})$	-691.99	-677.14

表 7、四種鹽類的溶解焓(ΔH°)之計算

鹽類	溶解焓(ΔH°)計算 (kJ/mol)
NaHCO_3	$(-240.10 - 691.99) - (-947.68) = 15.59$
Na_2CO_3	$(-240.10 \times 2 - 677.14) - (-1130.94) = -26.40$
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	$(-542.83 - 677.14) - (-1206.92 - 393.51 - 285.83) = -40.55$
CaCO_3	$(-542.83 - 677.14) - (-1206.92) = -13.05$

若同方法 1 而單純由高中化學之焓變化來預測「溶解焓越小，溶解度越高」，根據表 7 所計算之數據，結果會是：



若暫時不看 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ，其順序關係與由方法 1 波恩-哈柏循環計算的結果，即式(2.1)，完全相同。而 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 位於第一位、 CaCO_3 位於第三位，分別與式(1)真實情況當中的第三位和第四位有出入。

另外，由於引用數據來源不同，故由本法與由波恩-哈柏循環法(方法 1)所得的溶解焓，數據略有差異，但大小順序相同。

參、以吉布斯自由能(Gibbs Free Energy)的角度分析

由「貳、以焓(Enthalpy)的角度分析」之結果可知，若單以溶解焓觀點來探討，並無法成功解釋溶解度差異的現象。因此顯然需考量亂度的因素，故改以吉布斯自由能來探討，因為它是一個綜合焓與熵的能量指標。

吉布斯自由能(以 G 表示)的定義為 $G \equiv H - TS$ ，其中 H 代表焓、 T 是絕對溫度、 S 則是熵(Entropy)。熵可用於計算一個系統的失序現象，也就是亂度。由熱力學第二定律，任何自然界的熱力系統一定是傾向系統的熵增加之方向改變。

在探討溶解反應時，亂度的變化其實是不容小覷的，以下將介紹兩個主要的因素。首先，溶解反應會使得粒子數目以倍數增加，造成亂度的上升。第二就是溶劑電縮作用(Electrostriction)，又稱為水分子間的束合(Binding)。由於水分子具有極性，帶電的離子(團)便會吸引水分子一圈又圈地環繞於其周圍，電荷密度(Q/r^3)越大的離子(團)吸引的水分子數越多。而這些被吸引而束縛住的水分子此時就無法再自由移動了，便會造成亂度的下降(Laidler / Meiser, 2000)。總而言之，鹽類的解離會使得亂度上升，而束合作用卻會造成亂度下降。

另外，若從沉澱的角度來看，同樣有兩個主要的亂度變化因素。首先，沉澱造成粒子數目的減少，使得亂度下降。另外則是水分子的效應。水溶液態離子(團)的

周圍已圍繞著許多水分子，當兩個以上的離子(團)要相互配對形成沉澱時，它們便會大量地將所水合的水分子釋放出來而造成亂度的提升。電荷密度越高的離子(團)環繞的水分子數越多，其與他人配對沉澱時所釋放的水分子也就越多(Gary Wulfsberg, 2000)。

回到吉布斯能的定義 $G \equiv H - TS$ ，由於自然界傾向最低能量和最大亂度，自由能亦會趨向減少。因此，若我們分別知道一個離子化合物在標準狀態(25°C)下，該離子化合物沉澱以及其水溶液態離子的生成自由能(ΔG_f°)，則兩者之間的差就代表此沉澱物進行溶解反應的自由能差(ΔG°)。若 ΔG° 越小，代表其反應傾向越大，意即溶解度將越大。反之， ΔG° 越大者，反應傾向越小，溶解度則會越小。

根據表 8 中相關化合物的標準莫耳生成自由能文獻數據以及表 9 中 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 與 CO_3^{2-} 等離子的標準莫耳生成自由能文獻數據(Chemistry-Reference, n.d.)，分別求出 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 與 CaCO_3 進行溶解反應的自由能差(ΔG°)於表 10。其中 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 較特別，是以式(2.2)的反應式進行計算。

表 8、相關化合物的標準莫耳生成自由能

化合物	$\text{NaHCO}_3(\text{s})$	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$	
ΔG_f° (kJ/mol)	-851.86	-1047.67	
化合物	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{CaCO}_3(\text{s})$
ΔG_f° (kJ/mol)	-394.38	-237.18	-1128.84

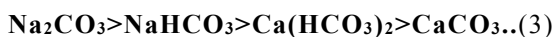
表 9、四種離子的標準莫耳生成自由能

離子	$\text{Na}^+(\text{aq})$	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$
$\Delta G_f^\circ(\text{kJ/mol})$	-261.90	-553.54
離子	$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$
$\Delta G_f^\circ(\text{kJ/mol})$	-586.85	-527.90

表 10、四種鹽類進行溶解反應的自由能差 (ΔG°) 計算

鹽類	自由能差 (ΔG°) 計算 (kJ/mol)
NaHCO_3	$(-261.9 - 586.85) - (-851.86) = 3.11$
Na_2CO_3	$(-261.9 \times 2 - 527.9) - (-1047.67) = -4.03$
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	$(-553.54 - 586.85 \times 2) - (-1128.84 - 394.38 - 237.18) = 33.16$
CaCO_3	$(-553.54 - 527.9) - (-1128.84) = 47.40$

由「進行溶解反應的自由能差越小，溶解度越大」的觀點來推論，並根據表 10 所計算之數據，結果是：



至此，與式(1)完全相同，亦即與實際關係完全符合！

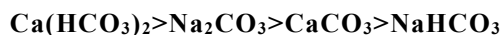
肆、溶解焓與亂度造成溶解傾向大小的分析

在溶解焓對溶解度影響的分析中，這四種鹽類預測的結果與實際不符合；而在

自由能差對溶解度影響的分析中，排序才與真實情況相同。這顯示了「溶解焓」僅是影響因素之一，而必須納入「亂度」一併考量。然而，究竟這兩個因素對於 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 與 CaCO_3 這四個鹽類的溶解傾向分別造成了什麼影響？我們將兩種效應的比較整理如下：

一、溶解焓所造成的溶解傾向大小

由「焓、以焓(Enthalpy)的角度分析」，可知「溶解焓越小，溶解傾向越大」。若單純考慮溶解焓效應所造成之溶解傾向大小，其結果即如式(2.3)：



二、亂度所造成的溶解傾向大小

如同先前的方法，若我們分別知道一個離子化合物在標準狀態(25°C)下，該離子化合物沉澱以及其水溶液態離子的標準莫耳生成焓(ΔS_f°)，則兩者之間的差就代表此沉澱物進行溶解反應的熵差(ΔS°)。若單純考慮此因素，則 ΔS° 越大，代表由亂度效應所造成的溶解反應傾向會越大。反之， ΔS° 越小者，溶解反應傾向會越小。

然而，由於熱力學數據一般只提供標準莫耳相對熵而非標準莫耳生成熵，故其值須由自由能的定義反推計算。如式(4.1)：

$$\Delta S_f^\circ = \frac{\Delta H_f^\circ - \Delta G_f^\circ}{T} \times 10^3 (\text{J/mol} \cdot \text{K}) \dots \dots \dots (4.1)$$

根據表 5 中相關化合物的標準莫耳生成焓文獻數據與表 8 中相關化合物的標準莫耳生成自由能文獻數據 (Chemistry-

Reference, n.d.), 分別求出其標準莫耳生成熵於表 11。而根據表 6 中 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 與 CO_3^{2-} 等離子的標準莫耳生成焓文獻數據與表 9 中 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 與 CO_3^{2-} 等離子的標準莫耳生成自由能文獻數據(Chemistry-Reference, n.d.), 分別求出其標準莫耳生成熵於表 12。再由表 11 與表 12 的計算結果, 便可求出 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 與 CaCO_3 進行溶解反應的熵差(ΔS°)於表 13。其中 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 較特別, 是以式(2.2)的反應式進行計算。

表 11、相關化合物的標準莫耳生成熵計算

化合物	ΔS_f° 計算(J/mol·K)
$\text{NaHCO}_3(\text{s})$	$[-947.68 - (-851.86)] \div 298 \times 10^3 = -321.54$
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$	$[-1130.94 - (-1047.67)] \div 298 \times 10^3 = -279.43$
$\text{CO}_2(\text{g})$	$[-393.51 - (-394.38)] \div 298 \times 10^3 = 2.92$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$[-285.83 - (-237.18)] \div 298 \times 10^3 = -163.26$
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$[-1206.92 - (-1128.84)] \div 298 \times 10^3 = -262.01$

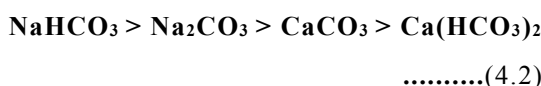
表 12、四種離子的標準莫耳生成熵計算

離子	ΔS_f° 計算(J/mol·K)
$\text{Na}^+(\text{aq})$	$[-240.10 - (-261.90)] \div 298 \times 10^3 = 73.15$
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	$[-542.83 - (-553.54)] \div 298 \times 10^3 = 35.94$
$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	$[-691.99 - (-586.85)] \div 298 \times 10^3 = -352.82$
$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	$[-677.14 - (-527.90)] \div 298 \times 10^3 = -500.81$

表 13、四種鹽類進行溶解反應的熵差(ΔS°)計算

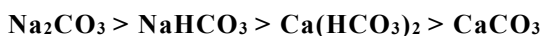
鹽類	熵差(ΔS°)計算(J/mol·K)
NaHCO_3	$(73.15 - 352.82) - (-321.54) = 41.87$
Na_2CO_3	$(73.15 \times 2 - 500.81) - (-279.43) = -75.08$
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	$(35.94 - 352.82 \times 2) - (-262.01 + 2.92 - 163.26) = -247.35$
CaCO_3	$(35.94 - 500.81) - (-262.01) = -202.86$

若單純考慮亂度效應所造成之溶解傾向大小而以「溶解反應的熵差(ΔS°)越大, 溶解傾向越大」的觀點來推論, 根據表 13 所計算之數據, 結果如式(4.2):



伍、此四種鹽類的綜合分析

關於式(1)的溶解度大小關係：



在「參、以吉布斯自由能(Gibbs Free Energy)的角度分析」中，我們透過由數學計算而得的自由能差數據直接進行溶解度比較。在本段中，我們將加入化學性的相關理論，並配合「肆、溶解焓與亂度造成溶解傾向大小的分析」，將此結果分為以下三個部分進行分析。

一、鈉鹽的溶解度大於兩種鈣鹽的溶解度之成因

首先，若直接從表 13 進行溶解反應的熵差(ΔS°)來看， NaHCO_3 與 Na_2CO_3 分別為 $41.87(\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K})$ 與 $-75.08(\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K})$ ，皆較 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的 $-247.35(\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K})$ 與 CaCO_3 的 $-202.86(\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K})$ 大非常多。這造成溶解後自由能增加很少，甚至是減少的，因此溶解的傾向偏大。

另外，除了上述四種鹽類，由溶解度的文獻資料，可知鈉鹽幾乎皆屬於可溶鹽，而鈣鹽則有許多是微溶或沉澱的鹽類。此時，若由表 3 分析 Na^+ 與 Ca^{2+} 兩者的水合能數據，可發現 Na^+ 的水合能僅 $-409(\text{kJ}/\text{mol})$ ，而 Ca^{2+} 的水合能則高達 $-1577(\text{kJ}/\text{mol})$ ，因此 Ca^{2+} 的溶劑電縮效應比 Na^+ 顯著許多。推測這將使得鈣鹽在解離出 Ca^{2+} 時造成亂度大幅的下降，且合併考量因粒子數倍增而造成亂度上升的效應後，整體亂度仍多為下降，造成許多鈣鹽溶解的傾向偏低。相較之下，鈉鹽在解離

出 Na^+ 時亂度僅稍微下降，故粒子數倍增的影響得以顯現，造成整體鈉鹽溶解的傾向大多偏高。

綜合以上，推論鈉鹽的溶解度大於鈣鹽，主要是受到「亂度效應」的影響。

二、 Na_2CO_3 的溶解度大於 NaHCO_3 的溶解度之成因

根據表 7 可知， Na_2CO_3 的溶解焓為 $-26.40(\text{kJ}/\text{mol})$ ，明顯小於 NaHCO_3 的 $15.59(\text{kJ}/\text{mol})$ 。或由圖 4 與圖 3 亦可知 Na_2CO_3 是晶格能小於水合能的絕對值，故溶解焓為負值；而 NaHCO_3 則是晶格能大於水合能的絕對值，故溶解焓為正值。因此，由溶解焓所造成的溶解傾向，顯然是 Na_2CO_3 大於 NaHCO_3 。

但是在由亂度所造成的溶解傾向之排名中，卻是 NaHCO_3 大於 Na_2CO_3 。深入分析這兩個鹽類溶解時在亂度方面所產生的變化，可發現其效果並不如溶解焓之變化顯著，兩種推論方式分別說明如下。

首先，若直接從自由能差(ΔG°)的計算式來看，在溶解焓(ΔH°)這項當中， Na_2CO_3 與 NaHCO_3 分別為 $-26.40(\text{kJ}/\text{mol})$ 與 $15.59(\text{kJ}/\text{mol})$ ，這表示溶解焓的部分將使 Na_2CO_3 的 ΔG° 比 NaHCO_3 少 $41.99(\text{kJ}/\text{mol})$ 。而溫度乘以熵差($T\Delta S^\circ$)這項當中， Na_2CO_3 與 NaHCO_3 分別為 $-22.37(\text{kJ}/\text{mol})$ 與 $12.48(\text{kJ}/\text{mol})$ ，這表示熵差乘以溫度後將使 Na_2CO_3 的 ΔG° 比 NaHCO_3 多 $34.85(\text{kJ}/\text{mol})$ 。由此可知，造成 Na_2CO_3 的 ΔG° 比 NaHCO_3 小的主要原因是

來自溶解焓而非熵差。

另外，若從鹽類溶解時的粒子數變化與溶劑電縮效應分析，我們可發現 NaHCO_3 溶解時，粒子數變 2 倍，使亂度略增；但 Na^+ 與 HCO_3^- 的水合能皆很小，使得因溶劑電縮效應造成的亂度下降量亦不多。這表示亂度的增減幾乎相互抵銷了。而 Na_2CO_3 溶解時，粒子數變 3 倍；但由於 CO_3^{2-} 的水合能非常大，同時使得亂度的增減亦幾乎相互抵銷。故推論亂度變化對於 Na_2CO_3 與 NaHCO_3 溶解傾向的影響並不顯著。

綜合以上，推論「溶解焓效應」對於溶解傾向的影響力是造成 Na_2CO_3 的溶解度勝過 NaHCO_3 的關鍵。

三、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的溶解度大於 CaCO_3 的溶解度之成因

據表 7 可知， $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的溶解焓為 -40.55 (kJ/mol)，明顯小於 CaCO_3 的 -13.05 (kJ/mol)。因此，由溶解焓所造成的溶解傾向，顯然是 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 大於 CaCO_3 。

但由表 13 可知， $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 與 CaCO_3 的熵差分別為 -247.35 (J/mol·K) 與 -202.86 (J/mol·K)，兩者除了數值十分相近，亦顯示溶解時亂度下降很多，導致兩者的溶解傾向均很小，即沉澱傾向均很大。另外，根據式(2.2)的反應式與化學反應的本質也可得知， $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 沉澱的副產物有亂度相當大 $\text{CO}_2(\text{g})$ ，使得沉澱傾向很大；另一方面， CaCO_3 的 Ca^{2+} 與 CO_3^{2-} 水合能皆非常大，解離時應受到溶劑電縮效應的

抑制。

綜合以上，推論「溶解焓效應」應為 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的溶解度勝過 CaCO_3 的主因；熵差的負值偏大則是造成兩者溶解度均低於鈉鹽的關鍵。

陸、結論

在探討鹽類的溶解傾向時，「溶解焓」與「亂度」兩者都是非常重要的因素，因此必須一併考量，才能準確地預測溶解度的大小關係。其中影響亂度的因素主要包括粒子數、溶劑電縮效應及物質的相態等。相較於鈣鹽，鈉鹽溶解時增加的亂度較少，溶解所需的自由能較低，甚至為負值之自發反應，因此溶解傾向較佳。 Na_2CO_3 溶解度大於 NaHCO_3 的主因為前者的溶解焓較低；而 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的沉澱涉及氣體生成而亂度上升，理應溶解度低於 CaCO_3 ，但與結果不符，經分析後發現其主因亦為溶解焓較低所致。

柒、結語

熱力學的推導方法雖然對於一般高中生而言，學習難度較高，但核心概念仍是將所學的赫斯定律等知識實際運用。本文中首先應用波恩-哈柏循環的方法，實際結合晶格能及水合能於溶解焓的推導，引導學生活用課程內既有的知識來解決未知答案的問題。接著導入高中基礎化學反應熱單元所介紹的生成熱概念，以另一種方式推導溶解焓，期許學生可以認識解決問題的多種途徑，並引導學生了解實驗定律背

後的知識其相互間的關聯性，也間接印證赫斯定律所言，反應的途徑並不影響反應熱。

由於前述只考慮溶解焓結果，無法解釋真實溶解度的大小關係，於是導入自由能。只要仿照生成焓的計算方法，便可成功解釋四者間的大小關係，並且讓學生認識一個以數值衡量溶解傾向的簡單方法。另外再加入熵與亂度等熱力學觀念的介紹，並且輔以粒子數變化與溶劑電縮效應等化學概念與理論，讓學生可以有更廣泛與全面的視野進行數據與理論的綜合分析。期望如此帶領學生重新認識高中化學裡因背誦學習而百思不得其解的沉澱表及溶解度等部分，可以更加瞭解其背後的真正成因。

基於因材施教的理念，在適當教學情況下，適時加入本(熱力學)法，除了可以輔助高中無機化學中，解釋重要碳酸鹽及酸式碳酸鹽的溶解度的差異，建立起正確的觀念外，由所附帶學習到的自由能與亂度等概念，在其他許多高中化學的內容如蒸氣壓、滲透壓等溶液性質以及化學平衡與電化學等章節中，也可加以應用，作為進階教學之參考。

此外，可能基於考量實驗的代表性、實驗效果，以及一般高中實驗室設備之安

全性等種種因素，此四種物質的溶解度測定實驗並未列入高中課綱實驗教材中，因此，藉由向學生們介紹本文的推導說明後，再進行課程教學，正可帶領學生們深入了解原本沉澱表與溶解度等描述或數字的成因，彌補未進行本實驗的缺憾；透過理論推導與文獻數據的整合，可以成為高中化學進階教學的實例，學生們也將因此而開拓了學習化學的視野。

捌、資料來源

- IUPAC (2012). *IUPAC-NIST Solubility Database, Version 1.1*. Maryland: NIST.
- David R. Lide (1995). *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data*. Florida: CRC Press.
- Smith, Derek W. (1977). Ionic Hydration Enthalpies. *Journal of Chemical Education*, 54, 541-541.
- Chemistry-Reference. *Standard Thermodynamic Values at 25°C*. Retrieved May 18, 2020, from <http://chemistry-reference.com/standard%20thermodynamic%20values.pdf>.
- Gary Wulfsberg (2000). *Inorganic Chemistry*. California: University Science Book.
- Laidler, Meiser (2000): **物理化學**。台北市：學富文化。泰宇出版 (2015)：普通高級中學基礎化學(三)(第三版)。新北市：泰宇出版

