

化學錯誤觀念(一)

鍾崇榮
國立清華大學化學系

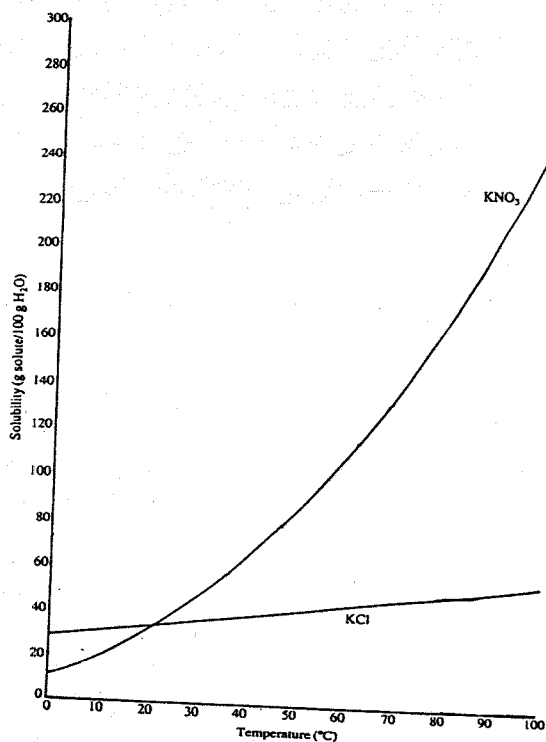
一、前言：

自從一九七四年清華大學化學系開辦中學教員暑期進修班至今，筆者一直負責教學及回答疑難問題兩項工作。在這段期間，發現中學化學老師們一些常犯的錯誤觀念。其中有些資料，值得提供老師們參考。

二、本文：

[錯誤觀念]：離子性晶體之晶格能愈小，其在水中之溶解度愈大。 KNO_3 的晶格能比 KCl 的晶格能小，因此 KNO_3 在水中之溶解度比 KCl 在水中之溶解度大。

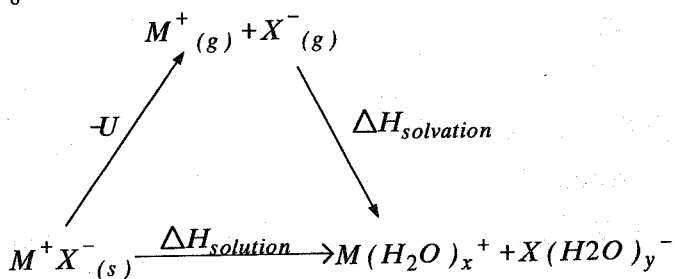
[詳解]：比較離子性晶體在水中之溶解度時，一定要指明溫度範圍。如圖一所示，溫度大於 $30^\circ C$ 時， KNO_3 在水中的溶解度比 KCl 在水中的溶解度大；但溫度小於 $10^\circ C$ 時， KNO_3 在水中的溶解度反而比 KCl 的溶解度小。因此，比較固體之溶解度時，一定要指明溫度。



圖一、 KNO_3 與 KCl 的溶解度與溫度之函數關係

影響離子性晶體在水中之溶解度的重要因素有三項：(一)晶體之晶格能， $-u$ ；(二)離

子之水合能， $\Delta H_{\text{solution}}$ ；(三)亂度變化或溶解， $\Delta S_{\text{solution}}$ 。如圖二所示，溶解焓 $\Delta H_{\text{solution}} = -u + \Delta H_{\text{solvation}}$ 。這兩種晶體之晶格能 ($-u$) 比它們水合時放出的能量 ($-\Delta H_{\text{solvation}}$) 大，因此它們的溶解焓 ($\Delta H_{\text{solution}}$) 皆為正值；它們的溶解過程皆為吸熱反應。雖然 KCl 的晶格能 ($-u$) 比 KNO_3 的晶格能大，但由於 Cl^- 的半徑比 NO_3^- 的半徑小很多，因此 Cl^- 溶於水時放出很多熱能，因此 KCl 的溶解焓 ($\Delta H_{\text{solution}}$) 比 KNO_3 的溶解焓小。 Cl^- 水合時亂度減少很多，因此 KCl 之溶解 $\Delta S_{\text{solution}}$ 比 KNO_3 之 $\Delta S_{\text{solution}}$ 小很多。



圖二、離子化合物在水中溶解之 Born-Haber 循環

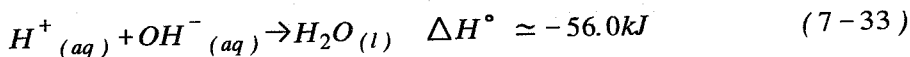
溫度低時 ($T < 10^\circ\text{C}$)， $T\Delta S_{\text{solution}}$ 項較不重要，由於 KCl 的溶解焓比 KNO_3 的溶解焓小，因此 KCl 的溶解度比 KNO_3 的溶解度大。

$T\Delta S_{\text{solution}}$ 項隨著溫度增加愈來愈重要，當 $T > 30^\circ\text{C}$ 時，由於 KCl 的溶解焓比 KNO_3 的溶解焓小，因此 KCl 的溶解度比 KNO_3 的溶解度小。

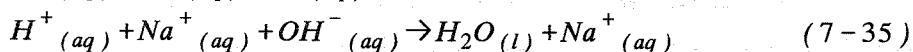
[錯誤觀念]：弱酸和強鹼中和產生一莫耳水時釋出的熱量小於強酸和強鹼中和產生一莫耳水時釋出的熱量。

[詳解]：這個錯誤觀念來自高中化學課本第二冊第 41 頁至 42 頁：

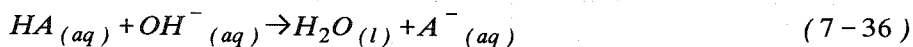
不管強酸和強鹼為何，強酸和強鹼反應產生 1 莫耳水時，釋出同量的熱量（約 56.0 kJ）。



弱酸和強鹼或弱鹼和強酸中和產生 1 莫耳水時，釋出的熱量多少完全根據弱酸或弱鹼本質為何而定。在這些中和作用中，可能包括二個反應：(1) 共價分子（弱酸或弱鹼）在水中游離，形成離子，(2) 氫離子和氫氧根離子結合成水。以 HA 表示弱酸，則弱酸和氫氧化鈉中和的這二個反應之方程式為：

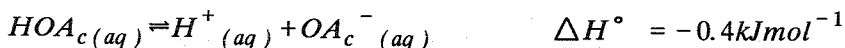


所以全反應的離子方程式為：



式(7-35)和強酸與強鹼的中和作用式(7-33)相同，其釋出的熱量是每生成1莫耳水產生56.0kJ。但是式(7-36)則除了包含式(7-35)的反應(可放出56.0kJ/mol的熱)外，還包含式(7-34)的反應(要吸收熱量，吸熱的多少則視弱酸HA解離的難易而定)，因此式(7-36)所釋出的熱量小於56.0kJ。

以上觀念並不正確，如HA為弱酸， $HA_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$ ，並不一定為吸熱反應，也有可能為一放熱反應。以乙酸為例



此反應即為一放熱反應(參考資料一)。甲酸，丙酸，丁酸與戊酸之 $HA_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$ 反應亦皆為放熱反應(表一)(參考資料二)。因此可知，高中化學第二冊第41頁，所謂「(7-34)的反應要吸收熱量」，是不正確的。以上五種有機酸與強鹼反應之熱力學函數變化列於表二(參考資料二)。

表一、各種有機酸游離反應， $HA_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$ ，之熱力學函數變化(溫度為25℃；離子強度為零。)

HA	ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
甲酸(Methanoic acid) HCO_2H	-0.17	-72
乙酸(Ethanoic acid) CH_3CO_2H	-0.42	-92
丙酸(Propanoic acid) $CH_3CH_2CO_2H$	-0.84	-96
丁酸(Butanoic acid) $CH_3CH_2CH_2CO_2H$	-2.97	-103
戊酸(Pentanoic acid) $CH_3CH_2CH_2CH_2CO_2H$	-2.89	-103

表二、各種酸與強鹼在水中反應之熱力學函數變化(25°， $\mu=0$)

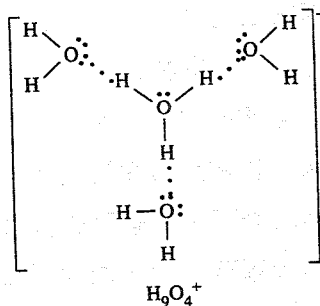
反應	ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	-55.8	+80.8
$HCO_2H + OH^- \rightleftharpoons H_2O + HCO_2^-$	-56.0	+8.4
$CH_3CO_2H + OH^- \rightleftharpoons H_2O + CH_3CO_2^-$	-56.2	-11.7

$CH_3CH_2CO_2H + OH^- = H_2O + CH_3CH_2CO_2^-$	- 56.7	- 15.5
$CH_3CH_2CH_2CO_2H + OH^- = H_2O + CH_3CH_2CH_2CO_2^-$	- 58.8	- 21.8
$CH_3CH_2CH_2CH_2CO_2H + OH^- = H_2O + CH_3CH_2CH_2CH_2CO_2^-$	- 58.7	- 21.8

以上五種酸與強鹼反應所放出之熱量都稍大於強酸與強鹼所放出的熱量。由此表可知強酸反應與這些弱酸反應之 ΔH° 值，相差極少。它們的重要差別是反應 ΔS° 強酸與強鹼反應之 ΔS° 值很大且為正值；乙酸與強鹼反應之 ΔS° 值很小且為負值。

有位老師認為乙酸與 OH^- 反應要打斷 $H-OA_c$ 中之 $H-O$ 鍵， $H-O$ 共價鍵之鍵能相當大，因此乙酸和強鹼中和反應釋出的熱量應小於強酸和強鹼中和反應所釋出的熱量。這是一個錯誤觀念！ H^+ 在水中，如圖(三)所示，會與水形成很多氫鍵。 $H^+(aq)$ 與強鹼反應時，這些氫鍵會被破壞，結果如表二所示，其 ΔH° 值與乙酸中和反應之 ΔH° 值極為相似。

強酸中和反應之平衡常數極大；乙酸中和反應之平衡常數較小。主要的原因是強酸反應之 ΔS° 值極大；而乙酸反應的 ΔS° 很小（表二）。如圖三所示， H^+ 在水中形成很多氫鍵，與 $OH^-(aq)$ 反應時，這些氫鍵被破壞，因此與 H^+ 用氫鍵連結之水分子亂度增加，所以 $H^+(aq) + OH^-(aq) = H_2O(l)$ 之 ΔS° 值遂遠大於 $HOA_c(aq) + OH^-(aq) = H_2O(l) + OA_c^-(aq)$ 反應之 ΔS° 值。



圖三、 H^+ 在水中之可能結構

三、參考資料：

1. G. L. Missler and D.A. Tarr. *Inorganic Chemistry*, Prentice Hall, Engle wood Cliffs, New Jersey, 1991; PP 183 - 184.
2. R.M. Smith and A. E. Martell, *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York, 1976.