

——實驗的探討——

固體的溶解度與溫度的關係

劉英玫 王澄霞

國立臺灣師範大學化學系

在一種飽和溶液中，溶質溶在溶劑中的飽和溶解度的大小，就是平衡狀態達成時的一種眼視性質不變的現象。

對固體溶質而言，溶解度的大小受溫度改變的影響最為顯著。但是有些固體溶解時是放熱，而有些則是吸熱，根據勒沙特列原理的預測：溫度升高較有利吸熱反應的進行，而不利於放熱反應的進行。溫度降低則較有利放熱反應的進行。本研究乃根據高級中學科學課程實驗教材“基礎理化”上册，實驗四，探討氯化銨和硫酸亞錳兩種固體溶解時因吸熱或放熱而影響其溶解度隨著溫度的高低而增加或減少的情形做實際的探討。

在市面硫酸亞錳只能買到含一個結晶水和含 4~5 個結晶水的兩種。著者使用此二種固體試做實驗，發現其溶解度與溫度的關係相差很大，同時發現使用量之不同，影響其溶解度與溫度的關係，遂做再進一步的討論。以期能找到比較恰當的量及適合的試劑。

實驗步驟如下：

- (1) 取試管一支，注入約 10 毫升的自來水，用手掌握住試管底端並感覺試管內之水的冷熱程度。再投入一小撮硫酸亞錳，搖動試管使固體和水混合，用手掌握住試管底端，這時水溶液的冷熱程度和原先的水溫沒有差異？是變冷或變熱？
- (2) 取另一支試管，注入約 10 毫升的自來水，用手掌握住試管底端，感覺試管內之水的冷熱程度。再投入一撮氯化銨固體，搖動試管使固體溶於水，用手掌握住試管底端，這時水溶液的冷熱程度和原先的水溫有沒有差異？是變冷或變熱？
- (3) 取一支試管放在試管架上，從試管口注入 10 毫升蒸餾水，並投入約 7 克硫酸亞錳，搖動試管使固體溶解。
- (4) 取另一支試管，注入約 10 毫升自來水，並投入約 7 克氯化銨固體，搖動試管數

次，這時試管內的固體是否完全溶解？

(5) 在 500 毫升的燒杯中注入約 $\frac{2}{3}$ 的自來水，把盛有硫酸亞錳和氯化銨水溶液的兩支試管直立在燒杯內。

(6) 加熱燒杯內的水，並每隔約半分鐘取出試管輕輕搖動試管內的水溶液。仔細觀察和記錄試管內的溶液隨著水溫的升高而有什麼改變？一直到燒杯內的水沸騰約五分鐘為止。

(7) 取出兩支試管，傾去燒杯內的熱水，注入 $\frac{2}{3}$ 的冷水，再把兩支試管直立在燒杯中，搖動試管並觀察記錄管內隨著溫度的降低而有什麼改變？

結果與討論

表一 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的溶解度與溫度的關係

$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的重量	10ml H_2O 的初溫	投入 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 後的終溫	投入 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的溶解情形(室溫)	至澄清所需時間(室溫)	澄清溶液加熱沸騰五分鐘	冷 却 (冰水)
7 g	17°C	30°C	混濁狀	磁攪拌器攪拌 1 小時	沉澱產生 (很多)	沉澱沒有全溶
6 g	20°C	32°C	混濁狀	磁攪拌器攪拌 15 分	沉澱產生 (可觀察出)	沉澱全溶
5 g	20.5°C	30°C	混濁狀	磁攪拌器攪拌 5 分	沉澱產生 (可觀察出)	沉澱全溶
5 g	21°C	30.5°C	混濁狀	手搖 10 分	沉澱產生 (可觀察出)	沉澱全溶

表二 $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \sim 5 \text{H}_2\text{O}$ 的溶解度與溫度的關係

$\text{MnSO}_4 \cdot 4 \sim 5 \text{H}_2\text{O}$ 的重量	10ml H_2O 的初溫	投入 $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \sim 5 \text{H}_2\text{O}$ 後的終溫	投入 $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \sim 5 \text{H}_2\text{O}$ 的溶解情形 (室溫)	澄清溶液加熱沸騰五分鐘	冷 却 (冰水)
7 g	18°C	20.5°C	溶 解	一點點沉澱產生	沉澱溶解
8 g	20°C	21.5°C	溶 解	一點沉澱產生	沉澱溶解
9 g	20.5°C	21.5°C	溶 解	沉澱產生	沉澱溶解

表三 NH_4Cl 的溶解度與溫度的關係

NH_4Cl 的重量	10ml H_2O 的初溫	投入 NH_4Cl 後的終溫	投入 NH_4Cl 的溶解情形 (室溫)	含有固體的溶液加熱五分鐘	冷 却 (冰水)
7 g	19°C	4°C	沒有全溶 (剩很多)	沒有全溶 (剩一點)	沉澱產生
6 g	20°C	4°C	沒有全溶 (剩很多)	全 溶	沉澱產生
5 g	21°C	6°C	沒有全溶 (剩很多)	全 溶	沉澱產生

表四 根據 Chemical Engineer's Handbook², 得下列資料:

Sample \ Solubility	g/100ml H_2O	
	cold	hot
MnSO_4	53 (0°C)	73 (50°C)
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	98.47 (48°C)	79.77 (100°C)
$\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	85.27 (35°C)	106.8 (55°C)
$\text{MnSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	74.22 (5°C)	99.31 (57°C)
$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	136 (16°C)	169 (50°C)
$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	142 (5°C)	200 (35°C)

表五 根據 Handbook of Chemistry and Physics³, 得下列資料:

Sample \ Solubility	g/100ml H_2O	
	cold	hot
MnSO_4	52 (5°C)	70 (70°C)
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	98.47 (48°C)	79.8 (100°C)
$\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	85.27 (35°C)	106.8 (55°C)
$\text{MnSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	74.22 (5°C)	99.3 (57°C)
$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	105.3 (0°C)	111.2 (54°C)
$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	124 (0°C)	142 (54°C)

表六 根據 The Merck Index⁴, 得下列資料:

Sample \ Solubility	g/100g H_2O			
NH_4Cl	22.9(0°C)	26.0(15°C)	28.3(25°C)	39.6(80°C)

根據實驗結果表一， $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 投入水中後，水溫上升約 10°C 左右，學生用手可以很容易感覺出放熱。不過， $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在水中溶解的速率慢，若用 7 克，要以攪拌器攪拌一個小時後，才會澄清，所需時間太長不適合於高中實驗。如用 5 克，則用手搖動十分鐘即可澄清，雖然加熱沸騰五分鐘後，沒有產生很多的固體沉澱，但所產生的沉澱已足夠清楚的看見。考慮高中實驗時間因素與沒有攪拌器設備，我們發現高中實驗不必使用 7 克，而使用 5 克的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

由表四與表五，可看出只有 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在溫度上升時溶解度下降，其餘的沒有含結晶水或含 2 個、3 個、4 個、5 個結晶水的溫度上升溶解度皆上升，所以只有 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 能符合本實驗的目的，實驗結果與資料所示相符合。因此使用的硫酸亞錳沒有標明該用幾個結晶水的，易使人誤解，應加以標明。因此不能使用 $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \sim 5 \text{H}_2\text{O}$ 。

根據結果表二， $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \sim 5 \text{H}_2\text{O}$ 投入水中後水溫的變化，沒有很顯著，如使用手掌握試管底端不易感覺出來，必需借助溫度計。由表四表五的資料，可看出 $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \sim 5 \text{H}_2\text{O}$ 的溶解度隨溫度上升而增加，但由實驗結果，顯示 $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \sim 5 \text{H}_2\text{O}$ 在溫度上升時，溶解度有些微的下降，推測其原因，可能是藥品不純，在 $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \sim 5 \text{H}_2\text{O}$ 中混有 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 所致。

根據結果表三， NH_4Cl 投入水中後，水溫降低很多，很容易讓學生用手感覺出吸熱，但若照課本，用 7 克的 NH_4Cl 在加熱沸騰後無法全溶，雖然 NH_4Cl 之量是減少了。但不是很明顯。最理想的結果是使用 6 克或 5 克的 NH_4Cl ，因加熱後能全溶。實驗結果顯示 NH_4Cl 的溶解度隨著溫度的升高而增大，與表六之資料相符。在本實驗中， NH_4Cl 是一個理想的試劑，使用 5 克的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 5 克的 NH_4Cl ，這樣可達成實驗目的，更可節省不少的金錢與時間，也利於比較。

本實驗以溫度的升降對溶解度的影響，來討論勒沙特列原理。任何一個反應其自發性由自由能 ΔG 決定，當 ΔG 是負時，反應可自然發生， ΔG 是正時，反應不能自然發生。 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ，所以 ΔG 的正負由焓 ΔH 和熵 ΔS 來決定，如下表：

表七 定壓下，溫度對反應自發性的影響

	ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	註	解
I	—	+	都 是 —	在所有溫度均為自發反應	
II	—	—	— 在低溫 + 在高溫	在低溫時，自發反應 在高溫時，非自發反應	
III	+	—	都 是 +	在所有溫度均為非自發反應	
IV	+	+	+ 在低溫 — 在高溫	在低溫時，非自發反應 在高溫時，自發反應	

由上表可看出：溶解時是放熱反應，溫度上升，溶解度不一定下降；如果熵 (ΔS) 是正的，溶解度上升，如 MgSO_4 , FeCl_2 等，如果熵是負的，則溶解度下降，如本實驗的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。溶解時是吸熱反應，溫度上升，溶解度不一定上升，如果熵是負的，溶解度下降，如果熵是正的，溶解度上升，如本實驗的 NH_4Cl 。並非溫度上升，均有利於所有吸熱反應的進行，如表七中Ⅲ的情形即不利。也非溫度上升，都不利所有吸熱反應的進行，如表七中Ⅰ的情形即有利。所以勒沙特列原理不能適用於所有的反應，只適用於表七中Ⅱ與Ⅳ的情形。

參考文獻

1. “基礎理化實驗手冊”上册，高級中學科學課程試用教材第二修訂本，國立台灣師範大學科學教育中心編印，民國七十二年，實驗四，24頁。
2. Chemical Engineers' Handbook : Robert H. Perry/Cecil H. Chilton 5ed. 翻印版 P 3—16.
3. CRC. Handbook of Chemistry and Physics 61ed. 1981 翻印版 P. B118~B119.
4. The Merck Index : Martha Windholz , 9ed. 翻印版 P.535.
5. Chemical Principles : William L. Masterton/Emil J. Slowiski 4ed. P.345.