

世界名著

均衡溶液化學

Thomas R. Blackburn 著

李 敏 達 譯

國家科學委員會補助
國立編譯館出版

大聖書局印行

世界名著

均衡溶液化學

Thomas R. Blackburn

李敏達譯

國家科學委員會補助
國立編譯館出版
大聖書局印行



版權所有

不准翻印

世界名著

中華民國六十二年二月初版

均 衡 溶 液 化 學

精裝 基本定價 肆元伍角
平裝 叁元伍角

(外埠郵運費另加)

著 者 Thomas R. Blackburn

譯 者 李 敏 達

出 版 者 國 立 編 譯 館

補 助 機 關 國 家 科 學 委 員 會

印 行 者 大 聖 書 局

台北市福州街十一號之十

發 行 人 胡 經 齋

內政部登記證內版臺業字第〇九九〇號

序 言

人類從事多方面之科學研究——醫藥、化學、地理學、生物學、海洋學、生理學，及與此等方面有關之科學等——均須對於溶液之化學性質有所了解。本書之目的擬對有志於研究上列部門之學生，介紹有關溶液均衡之知識。

分析化學已非為通曉溶液均衡所必需之課程，此一觀念已漸為衆所公認。另一方面，許多其工作與均衡有關之人（如醫藥先修科之學生）對分析化學並不感興趣；反之，由於現代分析方法之不斷進步，近代分析課程已不再闡釋其中之原理，如離子溶解度係為幾何化學之一重要論題等。本人冀望，本書中所述有關均衡之問題，能啟發從事多方面科學研究者之興趣。本書之教材專為一學期以上之課程所設計。

本人撰寫此書正如所有之作者，有所其假想之可能或不可能存在之讀者。本人所假定者已修讀化學課程一年，應理解化學符號之意義與化學反應，以及近代結構理論之基本知識。彼已研讀高中數學，雖或忘卻，但已具足夠理解代數、對數及坐標圖之能力。不論是否修讀熱力學，可能對附錄2中所述熱力學在均衡方面之基本知識具有興趣。在主觀上，本人假定讀者與作者均漠視科學之正式語言；因之，在課文中附入各種練習題，以供讀者研讀之助。其中，若干練習題相當簡易，其他則極難，尚有若干練習題，其觀念在書中未曾提及，此係為欲使讀者能與作者共作討論而附入者。

本人對書中主題之排列，試圖循序以進，由前面所述概念有效擴

2 均衡：溶液化學

展後面所論事例。第二章中關於布忍司特酸 - 鹼均衡，似有繁冗之嫌；在此章中陳述基本代數與圖表之功用，並描述質子 - 傳遞均衡，其後數章則以第二章中論理學的、化學的概念貫通之。

在第二、三、四章中，本人將有關反應活潑性在結構上之基本理論，與純數學之結論相融會，以使整個化學均衡之觀念更臻於完善。關於此點，本人在近代量子力學及難解之系統上，如分子本身者，所作之論述並不完全。

層析術及有關電化學測量實驗法，本書中僅闡述其基本原理，蓋因本人認為本書之範圍應限制於均衡之探討，並非有意低估其重要性，或抹煞此方面之成就也。本人期望有關各種應用方面之概述，能為讀者指示努力學習之方向。

本書承蒙 Donald West, Robert Hatala, Dennis Evans, 及 Henry A. Bent 等教授校閱拙稿，並提供卓見及質疑；印地安那大學地質調查學系 Roger Purcell 先生之繪圖；Wellesley 學院對本稿之資助，於此謹申謝忱。更感謝吾師 Richard W. Ramette 及 James J. Lingane，他們淵博之學識與堅忍遠在本人之上，其對本書之影響為衆所共認者；內人 Roberta Dayton Blackburn 在英語措辭上所作之協助；以及本人在 Carleton, Wellesley, 及 Hobart William Smith 等學院之學生，一直與緻勃勃改正本人之錯誤，其貢獻實無法估計，並由於他們之見解使本人對於均衡之理解增進不少。

Thomas R. Blackburn

湯姆士 R. 布拉克龐

目 次

第一章 混亂中之秩序

1. 秩序、混亂及均衡·····	1
2. 濃度與其單位·····	7
3. 均衡商之計算·····	9
4. 均衡之轉移與勒沙特列原理·····	11
5. 均衡常數之溫度依附性·····	14
6. 離子之水溶液·····	14

第二章 質子傳遞均衡

1. 序 論·····	19
2. 水之自加質子分解作用·····	19
3. 溫度與離子強度對於純水 pH 之影響·····	22
4. 布忍司特酸與鹼之溶液·····	24
5. 強酸溶液之 pH·····	29
6. 強鹼溶液之 pH·····	31
7. 弱酸及弱鹼：圖解法·····	33
8. 弱酸及弱鹼：代數解法·····	52
9. 緩衝劑·····	62
10. 非水溶劑中之酸 - 鹼均衡·····	71
習 題·····	75

2. 均衡：溶液化學

第三章 配位均衡

1. 序論：反應及定義	79
2. 影響穩定常數之因素	82
3. 多級路以士均衡中物種之分佈	84
4. 分佈曲線圖	86
5. 難解離鹽類	91
6. 金屬 - 鉗合劑平衡	93
7. 雙核錯合物	98
8. 醫藥中之路以士酸 - 鹼反應	101
習題	102

第四章 溶度均衡

1. 序論	105
2. 離子溶解度	107
3. 帶有鹼性陰離子鹽類之溶解度	111
4. 金屬離子存在下具有聯立均衡之溶解度	119
5. 鹽類陽離子與陰離子之錯合作用	120
習題	125

第五章 液相界面間之分佈均衡

1. 水相中競爭均衡之效應	132
2. 分佈均衡之應用	142
3. 逆流分佈與液區分層析術	145
4. 其他型式之層析術	153
習題	155

第六章 氧化—還原均衡與電化學電池

1. 氧化—還原反應	161
2. 電極與電化學均衡	164
3. 液界法接合與鹽橋	168
4. 電池之圖示法	170
5. 參考電極	171
6. 涅恩斯特方程式	171
7. 式量電位	179
8. 在酸—鹼及溶度均衡下之電極電位	181
9. 熱力位	186
10. 離子交換電極	190
11. 不可逆電極	193
習 題	193

附 錄

1. 若干數學工具	197
2. 熱力學之基本知識	203
3. 均衡常數表	213
4. 若干習題之數值解與註解	227
5. 四位常用對數表	237
索 引	239

第一章 混亂中之秩序

1. 秩序、混亂及均衡 (Order, Chaos, and Equilibrium)

有人認為：化學家為愛好分子之科學家。分子數目之多令人難於相信，對化學家而言，此為非常僥倖之事。曾經合成葉綠素之諾貝爾得獎人，由於其專心致力之研究，引出幾有 10^{21} 種之葉綠素模擬品。在微視之物質樣品中，含有令人難於相信之無數極微小粒子，而每一粒子可能處於各種不同之能階、排列、及運動狀態中。如吾人最熟悉獨立物質之集合體——一塊物體就具有非常混亂之狀態。

吾人擲下一盒彈球，或令一三歲小孩作畫，或召開 100 位會員之委員會，如果其中幾無吾人所謂之秩序性存在，亦無足驚訝。一大堆之獨立物體中，有規律之排列僅為此種物體中許多可能排列中之一種而已。例如，思考一教室中按字母次序排列之座位。倘姓氏之次序係以友誼關係，或視覺上之差別等隨意之方法產生，則在每十人之班中，此種有次序排列之或然率約為四百萬之一。即使一集團按字母次序排列，然允許其自由活動，則立刻變成無秩序之狀態。一毫無或然率觀念之人，可能推斷在人羣中有一種推動力使字母排列趨向無秩序之狀態。事實上，並無此種特殊之無秩序化之力量；而係因無秩序之排列方式，遠比有秩序之排列為多也。假設所有排列出現之或然率相等，則吾人可發現字母排列之機會將佔壓倒性多數。

考究不同數目之有名稱物體按字母排列之情形，則可知其情況愈混亂，描述其排列之方式亦愈多。例如，吾人所假想的 10 人一班之

2. 均衡：溶液化學

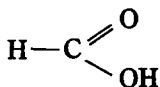
例子中，非字母排列之機會，較完全依字母排列之機會大 10 倍，但前者仍僅為 40 萬種排列中之一種而已。當然，必有任何兩人依照字母次序排列之可能，事實上，任何兩人不依照字母次序排列之機會仍為四百萬分之一而已。（為何？）。

在分子之世界中，由於分子數目龐大，每一分子又有許多可能之狀態，故無秩序之或然率甚大。其結果為，吾人所能觀察之過程，皆為由相當無秩序之狀態改變到更無秩序之狀態者，此乃意指，“可能”觀察之過程，僅為從高或然率至更高或然率之狀態變化而已。前面文中“可能”兩字畫線在下面，因其中具有可能性大小之涵義。就一可見之樣品而言，其最可能之狀態應為佔有壓倒性之可能狀態，因之，對於此種狀態即使輕微增加其微視的秩序度，其或然率亦為零。

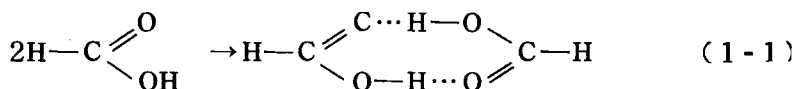
雖然在吾人之觀察過程中，世界之“一部分”常變成更有秩序，但就整體而言，無法否認微視無秩序（microscopic disorder）增加之原理。窗框上自然生成之霜，吾人在讚賞其美麗結晶之際，無從看到其周圍之空氣分子因水之凝結所放凝固熱，使空氣分子熱運動之無秩序度增加。總括之，當其形成霜之時，宇宙中分子排列乃趨向更混亂。因此常見之現象為，一過程在某處增加混亂，而在另一處犧牲其秩序性。

為了解混亂、或然率，及無秩序之相關觀念與化學反應之關係，試考慮一例。此例雖為簡單，但卻具有極其複雜之化學反應之基本特徵。

甲酸，



在無極溶劑或氣相中當作溶質時，由於一分子中富有質子之氧原子與另一分子中缺乏電子之氫原子間所謂氫鍵（hydrogen bond）之作用而成為雙合體。



雙合體結構中之虛線表示氫鍵。

今欲確知一羣甲酸分子究以單分子或雙合分子體存在？關於此點，兩方都有相當之理由可證明其存在，而事實上可互相妥協。若由混亂之觀點研討此系時，可知一羣獨立甲酸分子，成為混亂之機會較同一數目之分子排列成對之機會為大（即有較高之或然率）；雙合分子中之一分子對其對方之分子而言，將喪失其在位置及速度上之混亂性。另一方面，吾人可證明甲酸分子間之作用力，例如，稍帶負電性之氧與稍帶正電性之氫，其相互間之庫侖力能吸引甲酸分子，而成為雙合分子體。何以此種力量無法使成羣之分子完全以雙合分子體存在？

今暫且離開正題，考慮一種由於力之作用而改變位置之實例。吾人持一輛站在地板上，由於重力場此輛將具有對於地板之位能；若放下輻塊，則立刻落至地板上，無法想及其無秩序。若以網球代替輻塊，則網球不能立即達到靜止狀態，必反彈數次後，由於重力而停止地板上。至於彈性甚強之橡皮球，則需更長時間始能停止運動。完全彈性球則需無限長之時間始可停止（完全硬堅之）地板上。此表示

4 均衡：溶液化學

完全彈性球永不受重力之影響而改變其反彈之高度。

吾人並未聲稱一完全彈性球可永遠反彈，此點必須予以明瞭，蓋因若其不停反彈，則其位置將更為混亂。於此應了解之點為，單靠力之作用將無法使系統產生永久變化。唯有球之位置轉變成動能以外之能量時，該球始有停止地板上之可能。實際物體之位能與動能，因與地面作非彈性碰撞而部分轉變為熱，最後對地板而言，物體不再具有位能與動能，由是停留其上。

在靜止球與地板中之熱能無法再度轉變為動能而重新開始跳動過程，蓋因此能量係非常雜亂分佈於不規則熱振動中之地板及球之分子內。熱能由地板及球自然返回跳動之位置上，再轉為一種“可察覺之碰著”，使球再度反彈，其或然率極為微小。此須全部之能量由無限多之分子偶然返回反彈狀態始能造成。因此，由反彈位置所放之能波應再集中於碰撞處，在球上形成一小凹陷，產生某種變形。此外由碰撞處所傳出之能量將部分變成聲波（撲！）。此球在發出碰撞聲及壓住地板之後，再吸收聲波而跳回空中。

以上對反彈動作所作之描述，當然無法觀察。因為宇宙宛如一部無聊之電影，只趨向一方向；增加混亂之方向，亦即為增加或然率之方向。故此種混亂度之增加使位能所引起之變化永遠趨向一方。

重回原題討論甲酸之雙合作用。反應 1-1 向右進行時，其混亂度之一種形式（對其他分子言，任何甲酸分子係在自由活動之下）可與另一種混亂度互換（如熱能之雜亂移動、轉動及振動）。一小群分子可互相妥協，而達到某一最大之混亂度，此時若干分子仍然保持單體，然若干卻以雙合體存在（其所生之能量即以熱能之形式雜亂分佈於分子羣與外界之間），且（最重要者）單體與雙合體係雜亂相混。

一系統達到最大可能之混亂度時，不再有其他狀態可為系統所接

受，因此無法發生進一步之淨變化。由是系統（在此例中為單體及雙合體之混合物）即達成某種化學均衡狀態。並並非暗示各個分子不起進一步之變化。當反應式 1-1 正逆同時進行時，就某一甲酸分子言，有時可為單體，有時卻可以雙合體存在。但在化學均衡狀態中，正逆向而反應速率必為相等，故生成物與反應物相對量並無任何之淨變化。

於均衡下，生成物與反應物之相對量有一定關係存在。此一現象原從經驗中觀察而得，其後由更籠統之知識，稱為熱力學原理（見附錄 2）者所推出。甲酸雙合化可以下式表示：

$$\frac{[\text{雙合體}]}{[\text{單體}]^2} = \text{常數} \quad (1-2)$$

式中括號表示每公升中之莫耳數。對於一般反應而言，



$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \text{常數} \quad (1-4)$$

式 (1-3) 之等號 (=) 表示反應已達成均衡狀態。必須注意，在許多反應中，均衡狀態決非瞬間達成者。式 1-2 及其一般式，僅適用於均衡狀態。

對於理想行為之偏差 (Deviation from Ideal Behavior)。討論至此，吾人應認清式 1-2 及 1-4 僅屬於近似式而已。此係因 1-1 及 1-3 未能完全表示反應物與生成物之相互作用。例如，離子反應離子間長距離之庫侖力，對反應之傾向將有影響。因之，均衡“常數”與溶液中離子之種類、數目有關，未參與反應之離子亦然。此際，通常假設每一物種有一“活度”之函數存在（例如式 (1-3) 中之 A），此函數與濃度之關係可表示如下：

$$(A) = [A] \cdot f_A \quad (1-5)$$

式中化學符號上之括弧，表示該物種之活度。 f_A 一值表示活度與濃度間差異之程度。活度完全由溶液中 A 成分之莫耳數與整體無秩序性間之關係規定之。（學過熱力學函數者，可參考附錄 2 所論此間之關係）。式 1-5 所規定之因數 f_A ，稱為活度係數（Activity coefficient）。

式 1-2 或 1-4 左邊之函數形稱為“濃度固有商”（Proper quotient of concentration）；此值若於均衡狀態下測得，則稱謂“均衡商”且以 Q 表示之。在均衡下，活度商（Proper quotient of activities）稱為“均衡常數”，以 K 表示之：

$$K = \frac{(C)^c (D)^d \dots}{(A)^a (B)^b \dots} \quad (1-6)$$

於任一溫度下，無論溶液之組成如何， K 均為一真正之常數， Q 則不然。關於此事實，由活度之定義不難了解。實際上，活度須先如此定義，始能使式 1-6 或其他類似之單純關係式得以成立。

因 K 與溶液之狀態無關（但與溫度則有關），對任一實驗言，其值必為一定，故可予以記錄，並列載於化學文獻中。就溶液組成爲一定之任一實驗而言，某種反應之 Q 值多少與 K 有差異。由 K 與溶液之組成（主要爲溶液中之離子數目及種類）以計算 Q 之近似值，可參看附錄 2。在反應中 Q 與 K 之差距或可忽略，或相當大，乃決定於反應中反應物及生成物上所帶之電荷，以及反應物與生成物相互間，或與溶液中非反應品種間互應作用之強度。例如，式 1-1 之反應，因反應物及生成物兩者均不帶電荷，故無論於任何情況下， Q 與 K 均相差不大。僅由於甲酸分子之極性所起微弱之凡得瓦耳力（van der waals force）之作用，可使 Q 與 K 之間產生微小之差距而已。反之，若一

離子反應在許多他種離子之存在下進行， Q 與 K 可能相距 2、3 倍，而在極端情況下，相差可能達 10 倍或更大。由於上述因素，加以僅知 Q 與 K 間之近似關係，應知表載之 K 值及計算所得之 Q 值，對於推測實際值準確度並不大。

由於 Q 與“實在”之，或至少與常見之量，莫耳濃度有關，因而實驗上採用 Q 之機會較 K 為多，即使後者更可與基本熱力學量 (Fundamental thermodynamic quantities) 相連關。本書中之討論將注重均衡時之莫耳濃度與均衡商 Q 間之關係，其中假設 Q 值可從表載 K 值計算而得，或在各種情形下由實驗直接測得。本人認為此等關係對讀者之思考極有幫助，且較討論某一反應中 Q 與 K 之關係等不重要之問題更有意義。

2. 濃度與濃度單位 (Concentration and its Units)

在未作評論而採用式 1-4 之前，讀者或有疑惑，為何使用表示單位容積內反應物量之濃度，而不使用簡單之量，例如，莫耳或克之單位，或者容積，以公升、毫升、蒲式耳 (bushels) 表示。此係因式 1-3 表示物質由一狀態轉變成另一狀態之均衡，此種轉變之推動力 (Driving force) 通常並不與物質內分子總數成正比，而係與物質被限制於某一狀態之程度成正比；即與單位容積內之分子數或莫耳數成正比。例如，比較氣球受壓縮而減少容積之前後兩狀態中，空氣自氣球內逸出之力量。顯然，與空氣逸出之傾向成正比者，並非為氣球中之空氣量，而應為氣球每單位容積中之空氣含量。

均衡狀態係表示反應物變為生成物，或生成物變為反應物兩變化之同等對立傾向，並且兩相反過程之速率相等。故在均衡常數中必須以濃度，而不應以反應物、生成物之總量表示。

濃度為一內包變數 (intensive variable)，其大小與物質總量無關。另有一種外延變數 (extensive variable)，其值則與總量成正比。包含變數有：壓力、溫度、及密度等，外延變數則包括容積、及重量等。通常可由內包變數之值，決定一過程是否能發生。熱量僅橫越溫度差始能傳遞，流體則通過壓力差始可流動。在均衡常數中涉及內包濃度變數，表示唯有與濃度有關之量〔稱為“化勢”(Chemical potentials)者〕產生差異時，物質始能起反應。

濃度單位可用多種方式表示，有時以物質數量之多寡予以區分。佔大部分含量之物質稱為溶劑，小部分之物質稱為溶質。將食鹽溶於咖啡中，毫無疑問可判斷食鹽為溶質，咖啡中之水為溶劑。然而，伏特卡馬丁尼 (Vodka Martini) 之組成，水與酒精各佔百分之五十，另外含有若干香料。顯然可任選主要成分之一為溶劑，而另一成分為溶質。

下面所列係為常用之濃度單位，均用於表示某一特定溶質之濃度。

莫耳濃度 (Molarity)：每公升溶液中所含溶質之莫耳數。以測容儀器 (Volume-measuring instruments)，如吸管、滴管、或容量燒瓶處理溶液時，莫耳濃度為最常用之單位。由於溶液之容積隨溫度之變化而改變，故莫耳濃度亦依溫度而變，此為其缺點。但使用玻璃容器甚為簡便，故莫耳濃度為最常見之單位。

克式量濃度 (Formality)：每公升溶液中所含之克式量數 (Formula weight)。克式量濃度與莫耳濃度之差異在於以克式量之概念代替莫耳數。若一已知分子式之物質，其莫耳數不能確定，或與此物質在溶液中之克式量數有所不同，則使用克式量濃度較為可靠。例如，以足夠之水溶解一式量之 NaCl ，以配成一公升之溶液，此時稱

NaCl 在溶液中之濃度為 $1M$ 並不準確，蓋因鹽之離子解離使 NaCl 之濃度減低。然而稱 NaCl 之濃度為一克式量濃度（縮寫為 $1F$ ），始不與 NaCl 溶解後變成離子之事實相抵觸。克式量濃度亦屬於以容積為基準之濃度單位，故與莫耳濃度相同，有溫度依附性之缺點。

重量莫耳濃度 (Molality)：每千公克溶劑中溶質之莫耳數。重量莫耳濃度為物理化學中最常用之單位，其原因除與溫度無關之外，其與化勢之關係亦較以容積為基準之濃度單位為單純。但不能使用方便之量容玻璃儀器。

莫耳分數 (Mole fraction)：溶質莫耳數除以所有成分之總莫耳數。在伏特卡馬丁尼之例中，莫耳分數特別有用，因此例中尚無一特殊基準可定出何者為溶劑。莫耳分數兼具有重量莫耳濃度之優點及缺點。

當量濃度 (Normality)：每公升溶液中溶質之當量數 (Equivalent)。當量濃度為依據“當量”之概念所定之濃度單位，即為物質與某溶質一莫耳反應所需之莫耳數。由於反應物質之性質往往不甚明瞭，且少有說明，於實驗室中使用此濃度單位，可能造成紊亂之局面，且徒費時間。例如， $1M HC_2O_4^-$ 溶液，若與鹼反應時為 1 當量濃度，而與氧化劑反應時，則為 2 當量濃度。若欲合成某種過渡金屬離子之三草酸錯合物〔例如 $Cr(C_2O_4)_3^{3-}$ 〕，則其當量濃度為 $1/3$ 。適當使用當量濃度，在分析上可省去計算步驟，故可節省時間。當量濃度在基礎化學之研究上並不重要。

3. 均衡商之計算 (Calculation with the Equilibrium Quotient)

今就均衡商之用途加以說明。先以均衡商計算單體及雙合體溶液