无机化学课程教学中一元酸碱溶液 pH 的定量计算问题

汪婷, 张宗培, 何占航*, 李恺*

郑州大学化学学院, 郑州 450001

摘要: 无机化学教学中, 一元酸碱溶液 pH 的定量计算是一个非常重要的基本问题。其中涉及的近似计算条件将 pH 的定性描述与定量计算相关联, 准确理解这些近似条件的推导过程和应用范围, 对学生从源头上掌握溶液中离子平衡问题的处理方法具有十分重要的意义。然而, 在酸碱浓度极低、酸碱极弱的情况下, 如何正确利用近似条件进行计算往往不易掌握。甚至是一些教科书中, 也存在概念描述不准确、与后续课程不一致等问题。针对以上问题, 本文从一元酸碱溶液 pH 计算近似条件的推导入手, 结合相关例题, 探讨无机化学课程教学中关于一元酸碱溶液 pH 的定量计算中应当注意的问题。

关键词: 无机化学; 课程教学; pH; 定量计算

中图分类号: G64; O6

The Quantitative Calculation of pH in Monoacid/Monobasic Solution in Teaching of Inorganic Chemistry

Ting Wang, Zongpei Zhang, Zhanhang He*, Kai Li*

College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, P. R. China.

Abstract: The quantitative calculation of pH of monoacid/monobasic solution is a basic problem for inorganic chemistry teaching. The qualitative description and quantitative calculation of pH are connected by approximation conditions. It is very important for the students to understand these approximation conditions, which will help them solve problems about ionic equilibrium in aqueous solution. However, how to use these approximation conditions correctly in solution of low concentration and weak acids is often difficult. Even in some textbooks, the description of concepts is not accurate and not consistent with the associated courses. Thus, to solve the problems mentioned above, the derivations of the approximation conditions are introduced and examples are analyzed in detail in this paper. The problems of quantitative calculation of pH of monoacid/monobasic solution which should be paid attention to in the course teaching of inorganic chemistry are discussed.

Key Words: Inorganic chemistry; Course teaching; pH; Quantitative calculation

一元酸碱溶液 pH 的定量计算问题是无机化学教学内容中重要的基本问题之一。准确理解和掌握一元酸碱溶液 pH 的定量计算方法, 不仅对进一步学习溶液中其他离子平衡的计算问题有重要的帮助, 也是后续分析化学课程相关定量计算(如多元酸碱、混合溶液等)的重要基础^[1]。为了能准确且方便地计算一元酸碱溶液的 pH, 对于各种近似计算条件的掌握就显得尤为重要^[2]。然而, 在酸碱浓度极低、酸碱性极弱的情况下, 如何正确利用近似条件进行计算往往不易掌握。目前国内多数《无

收稿: 2020-03-24; 录用: 2020-04-09; 网络发表: 2020-05-18

*通讯作者, Email: hezhanhang@139.com; likai@zzu.edu.cn

基金资助: 郑州大学化学学科拔尖计划 2.0 项目; 2020 郑州大学本科教学改革研究与实践项目; 2020 郑州大学大学生创新创业训练计划项目

机化学》教材中,通常只给出一元酸碱溶液 pH 计算的近似条件,并不涉及这些近似条件的推导过程。因此,在学生系统学习后续分析化学课程之前,应用这些近似条件进行计算时往往知其然而不知其所以然,难以深入理解溶液中离子平衡计算的基本思想和方法。针对以上问题,本文从一元酸碱溶液 pH 的近似计算条件的推导入手,结合相关例题,探讨极低浓度一元酸碱溶液 pH 的定量计算中应当注意的问题。

1 一元酸碱溶液 pH 定量计算的近似条件的推导

溶液离子平衡问题的计算通常以物料守恒、质子守恒、电荷守恒等平衡条件为基础。首先,写出平衡等式,然后再通过等量代换,将等式中的未知项或不需要的项替换成已知项或待求项的表达式,进而求解得到待求项。然而,由于所得的某些等式在进行数学求解时非常复杂,使用不便,因而必须要对这些等式进行合理的简化处理。在一元酸碱溶液 pH 的定量计算中,为了进行合理的简化处理,需要对其简化处理的前提条件进行判断。

以一元弱酸 HA 为例,设其解离常数为 K_a ,浓度为 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在水溶液中存在以下平衡:

$$\begin{aligned} \text{H}^+ + \text{A}^- &\rightleftharpoons \text{HA} \\ K_a &= \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \\ K_w &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] \end{aligned} \quad (2)$$

根据质子平衡条件可以得到:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (3)$$

联立式(1)~式(3),可以得到:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a[\text{HA}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

即

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a[\text{HA}] + K_w} \quad (4)$$

根据物料守恒条件可以得到:

$$c = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = [\text{HA}] + \frac{K_a[\text{HA}]}{[\text{H}^+]}$$

即

$$[\text{HA}] = \frac{c[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (5)$$

将式(5)代入式(4)中,得到:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a c [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} + K_w}$$

整理可得:

$$[\text{H}^+]^3 + K_a[\text{H}^+]^2 - (K_a c + K_w)[\text{H}^+] - K_a K_w = 0 \quad (6)$$

式(6)即为溶液中氢离子浓度计算的精确式。然而,由于式(6)为一元三次方程,在数学求解上极为不便,因此必须引入适当的近似计算手段将其进行化简。溶液中的氢离子实际上有两个来源,一个是 HA 的解离,而另一个是水的解离,反映在式(4)中,即 $[\text{H}^+]$ 分别与 $K_a[\text{HA}]$ 和 K_w 相关。当 $K_a[\text{HA}]$ 远大于 K_w 时, K_w 可以被合理地忽略掉,即忽略掉水的解离。假设忽略掉 K_w 带来的相对误差为 E_1 ,则有:

$$E_1 = \frac{\sqrt{K_a[HA]} - \sqrt{K_a[HA] + K_w}}{\sqrt{K_a[HA] + K_w}} \quad (7)$$

当允许的相对误差不同时, 经计算可得如表 1 所示的对应关系。

表 1 当允许的相对误差不同时, 忽略水的解离所需的近似条件

相对误差 <	1%	2%	2.5%	4%	5%
$K_a[HA] >$	$49.3K_w$	$24.3K_w$	$19.3K_w$	$11.8K_w$	$9.26K_w$

由表 1 可知, 当允许的相对误差在 $\pm 2.5\%$ 以内时, 要求 $K_a[HA] > 19.3K_w$, 此时有:

$$[H^+] = \sqrt{K_a[HA]} \quad (8)$$

然而, 由于 $[HA]$ 难以求得, 通常情况下, 对于弱酸, 可以以 c 代替 $[HA]$ 做判断, 即要求 $K_a c > 19.3K_w$ 。所以, 通常教科书上给出的忽略水的解离所需的近似条件为 $K_a c > 20K_w$ 。值得注意的是, 由于一般的《无机化学》教材中并不给出以上推导过程, 所以学生并不知道 $K_a c > 20K_w$ 实际上是从 $K_a[HA] > 19.3K_w$ 近似得来的。因此, 在处理极稀浓度强酸溶液 pH 计算问题时, 学生会对教材内容产生前后矛盾的疑惑。针对此问题, 我们将结合后文的例 1 进行具体讨论。

根据式(3)和式(5)可得:

$$[HA] = c - [H^+] + [OH^-] \quad (9)$$

由于水的解离可以被忽略, 即有 $[H^+]$ 远大于 $[OH^-]$, 所以式(9)可简化为:

$$[HA] = c - [H^+] \quad (10)$$

将式(10)和式(8)联立, 得到:

$$[H^+] = \sqrt{K_a(c - [H^+])} \quad (11)$$

整理式(11)得到:

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_a c = 0 \quad (12)$$

式(12)即为忽略水的解离时, 求解弱酸溶液质子浓度的方程, 解方程得:

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c}}{2} \quad (13)$$

式(13)一般也被称为一元酸溶液 pH 计算的近似式。若达到平衡时, c 远大于 $[H^+]$, 此时酸的解离可以被忽略掉。则式(11)可进一步化简, 得到最简式:

$$[H^+] = \sqrt{K_a c} \quad (14)$$

假设从式(11)化简为式(14)带来的相对误差为 E_2 , 则有:

$$E_2 = \frac{\sqrt{K_a c} - \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c}}{2}}{\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c}}{2}} \quad (15)$$

当允许的相对误差不同时, 经计算可得如表 2 所示的对应关系。

由表 2 可知当允许的相对误差在 $\pm 2.5\%$ 以内时, 要求 $c/K_a > 417$ 。为了方便, 教科书中通常取 $c/K_a > 400$ (或 $c/K_a > 500$)。

如果 HA 为极弱酸, 溶液中水的电离不能忽略时 ($K_a c < 20K_w$), 则须采用式(4)进行计算, 此时分为两种情况。

表 2 当允许的相对误差不同时, 忽略酸的解离所需的近似条件

相对误差 <	1%	2%	2.5%	4%	5%
$c/K_a >$	2130	637	417	162	105

第一种情况是 $c/K_a > 400$, 即可忽略酸的解离时, 用 c 代替 $[HA]$, 则有:

$$[H^+] = \sqrt{K_a c + K_w} \quad (16)$$

第二种情况是 $c/K_a < 400$, 不能忽略酸的解离, 只能用式(6)来进行求算。然而, 这种情况在实际科研工作中通常是不会遇到的。这是由于酸常数 K_a 本身是一个实验值, 具有一定的误差, 所以在实际科研工作中遇到酸碱浓度极低、酸碱极弱的情况时, 通常需要依靠实验手段测定溶液的 pH, 而不是通过理论计算求得。同时, 随着信息技术的发展, 利用计算机软件进行 pH 计算也变得十分方便^[3]。因此, 对于酸碱浓度极低、酸碱极弱溶液的 pH 计算的理论意义往往大于其实际意义。

综上, 水溶液 pH 计算的近似条件如表 3 所示。对于一元碱来说, 处理方法与一元酸类似, 只需将公式中的 K_a 替换为相应一元碱的碱常数 K_b , 将质子浓度 $[H^+]$ 替换为氢氧根浓度 $[OH^-]$ 即可。

表 3 不同条件下一元酸溶液 pH 的计算公式

$K_a c$	c/K_a	计算方法
$< 20K_w$	< 400	$[H^+]^3 + K_a [H^+]^2 - (K_a c + K_w)[H^+] - K_a K_w = 0$
$< 20K_w$	> 400	$[H^+] = \sqrt{K_a c + K_w}$
$> 20K_w$	< 400	$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c}}{2}$
$> 20K_w$	> 400	$[H^+] = \sqrt{K_a c}$

2 一元酸碱水溶液 pH 计算近似条件的应用实例和其中应注意的问题

在对水溶液 pH 进行近似计算时, 需要特别注意所采用近似条件的适用前提, 尤其是酸碱浓度极低、酸碱性极弱的情况, 须格外小心。下面以两个经典《无机化学》教材中的作业题为例, 分别讨论酸碱浓度极低时, 强酸和弱酸 pH 计算应注意的问题。

2.1 一元强酸 pH 计算实例

例 1 在 10.0 dm^3 纯水中加入 $1.0 \text{ cm}^3 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸, 计算溶液的 pH。(《无机化学(上册)》第四版, 高等教育出版社, 宋天佑等。课后题 8-1-(3)^[4])

解: 混合后体系中盐酸的浓度为:

$$1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{10.0 \text{ dm}^3 + 1.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

这样稀的溶液中, 盐酸完全解离, 产生 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的氢离子。由于酸的浓度极低, 还必须考虑 H_2O 解离出来的氢离子:

则有:

$$K_w = [H^+][OH^-] = (1.0 \times 10^{-7} + x)x = 1.0 \times 10^{-14}$$

解得:

$$x = 0.6 \times 10^{-7}$$

故

$$[\text{H}^+] = (1.0 \times 10^{-7} + 0.6 \times 10^{-7}) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1.6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

即 $\text{pH} = 6.8$ 。

然而, 在实际教学过程中, 部分学生根据教材所述的一元酸碱 pH 计算的近似条件, 给出了不一样的解答。其解法如下:

解: 混合后体系中盐酸的浓度为:

$$1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{10.0 \text{ dm}^3 + 1.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

由于盐酸是强酸, 查表得其 $\text{p}K_{\text{a}} = -2.2$, 有 $K_{\text{a}}c > 20K_{\text{w}}$, $c/K_{\text{a}} < 400$ 。因此, 根据该条件下近似计算方法可知:

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_{\text{a}} + \sqrt{K_{\text{a}}^2 + 4K_{\text{a}}c}}{2} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

即 $\text{pH} = 7.0$ 。

出现这种错误解法的原因在于教材对一元酸碱 pH 计算的近似条件来源缺少清晰介绍, 学生不知 $K_{\text{a}}c > 20K_{\text{w}}$ 实际上是从 $K_{\text{a}}[\text{HCl}] > 20K_{\text{w}}$ 近似而来。由于盐酸是强酸, 完全解离, 故此时 $[\text{HCl}] = 0$, $K_{\text{a}}[\text{HCl}] < 20K_{\text{w}}$, 应采用式(6)进行计算, 结果为 $\text{pH} = 6.8$, 与教材答案给出结果一致。由该例题可发现, 推导过程的缺失会导致学生对概念掌握的不准确。因此, 在教材中或课堂教学中适当引入推导过程十分必要。此外, 运用此例题的计算方法可推导出, 当强酸浓度小于等于 $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 平衡时的质子浓度小于等于 $1.05 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 可忽略其对水溶液 pH 的影响。

2.2 一元弱酸 pH 计算实例

例 2 试计算 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCN 溶液的 pH 。(《大学化学(上册)》, 高等教育出版社, 傅献彩。例题 6.9^[5])

解: 已知 $c(\text{HCN}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $K_{\text{a}}(\text{HCN}) = 6.2 \times 10^{-10}$ 。

由于 $K_{\text{a}}c < 20K_{\text{w}}$, 而 $c/K_{\text{a}} > 400$, 则有:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{a}}c + K_{\text{w}}} = 2.7 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

即 $\text{pH} = 6.57$ 。

如果仅根据 $c/K_{\text{a}} > 400$, 采用近似式进行计算, 则得到的结果为:

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_{\text{a}} + \sqrt{K_{\text{a}}^2 + 4K_{\text{a}}c}}{2} = 2.5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \text{ 误差 } 7.8\%。$$

由此可见, $K_{\text{a}}c < 20K_{\text{w}}$ 这个前提条件是不容忽视的。然而, 目前有许多教材对此条件的描述较为简略, 甚至不予描述, 这也会引起学生在处理实际问题时产生错误。

3 教学过程中的一些建议

1) 《无机化学》教材中应当加入一元酸碱 pH 计算的近似条件的推导过程, 帮助学生清晰理解这些近似条件的来源。这部分内容也可作为阅读材料让学生自学, 加深其对溶液中离子平衡计算问题的认识。

2) 在课堂讲解过程中, 如果课时允许, 应加入适当的推导演算环节, 避免学生对公式死记硬背。同时, 着重强调这些近似计算条件的适用前提。

3) 在课程中补充介绍一些应用计算机软件计算酸碱 pH 的方法, 如 CurTiPot 等程序或软件的使用等。

4 结语

一元酸碱溶液 pH 的定量计算是一个非常重要的基本问题, 准确理解这些近似条件的推导过程和应用范围, 对学生从源头上掌握溶液中离子平衡问题的处理方法具有十分重要的意义。因此, 需要重视这些近似条件的推导过程, 从而让学生准确全面地认识相关理论和概念。希望本文对无机化学教材改革和课堂教学有所帮助。

参 考 文 献

- [1] 尤大恒, 方跃. 大学化学, **1991**, 6 (3), 16.
- [2] 许琳, 王海水. 化学通报, **2017**, 80 (11), 1077.
- [3] 张红医, 杜雪红, 黄征, 赵云飞. 大学化学, **2017**, 32 (1), 74.
- [4] 宋天佑, 程鹏, 徐佳宁, 张丽荣. 无机化学(上册). 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2019.
- [5] 傅献彩. 大学化学(上册). 北京: 高等教育出版社, 1999.