一元弱酸 HA 和 HB 混合溶液的 pH 计算

何大卫, 王海水*

华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640

摘要: 对于一元弱酸HA或HB的纯溶液, 如果 $c_{\text{HA}}K_{\text{HA}} > 10K_{\text{w}}$ 和 $c_{\text{HB}}K_{\text{HB}} > 10K_{\text{w}}$, 则可用一元弱酸溶液中 H^+ 浓度的近似式分别得到纯HA溶液的 $[\text{H}^+]_{\text{HA}}$ 和纯HB溶液的 $[\text{H}^+]_{\text{HB}}$ 。本文研究了HA和HB混合酸溶液近似氢离子浓度 $[\text{H}^+]_{\text{p}}$ 与 $[\text{H}^+]_{\text{HA}}$ 和 $[\text{H}^+]_{\text{HB}}$ 的关系。研究表明, 如果允许 $[\text{H}^+]_{\text{p}}$ 与混合酸溶液准确氢离子浓度 $[\text{H}^+]_{\text{T}}$ 有 $\pm 5\%$ 误差($\pm 0.02 \text{ pH}$), 则本文提出的新公式 $[\text{H}^+]_{\text{p}}$ 满足近似计算要求。使用 $[\text{H}^+]_{\text{p}}$ 式条件: $c_{\text{HA}} \geq 2K_{\text{HA}}$ 和 $c_{\text{HB}} \geq 2K_{\text{HB}}$ 。 $[\text{H}^+]_{\text{p}}$ 近似式简单, 适用浓度范围宽, 为一元酸混合溶液pH计算带来便利。

关键词: 一元弱酸; 混合溶液; pH; 近似式

中图分类号: G64; O6

The pH Calculation of the Mixed Weak Acids of HA and HB Solutions

Dawei He, Haishui Wang *

School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China.

Abstract: A novel approximate formula $[\text{H}^+]_{\text{p}}$ is proposed to obtain the pH of the mixed HA and HB solutions, where $[\text{H}^+]_{\text{HA}}$ and $[\text{H}^+]_{\text{HB}}$ are the estimated values of $[\text{H}^+]$ for HA solution and HB solution, respectively. If $c_{\text{HA}} \geq 2K_{\text{HA}}$ and $c_{\text{HB}} \geq 2K_{\text{HB}}$, $[\text{H}^+]_{\text{p}}$ formula will work very well. The novel approximation formula is simple, easy to remember, and can be widely used to calculate the pH of the mixed monoprotic weak acid HA and HB solutions.

Key Words: Monoprotic weak acid; Mixed solution; pH; Approximation formula

化学分析中常遇到一元弱酸HA和HB混合溶液的pH求解问题。常用教科书^[1-3]给出了近似式 $[\text{H}^+] = \sqrt{c_{\text{HA}}K_{\text{HA}} + c_{\text{HB}}K_{\text{HB}}}$, 其中, c_{HA} 和 K_{HA} 分别为HA的分析浓度和离解常数, HB的浓度和离解常数分别为 c_{HB} 和 K_{HB} 。满足 $c_{\text{HA}} \geq 100K_{\text{HA}}$ 和 $c_{\text{HB}} \geq 100K_{\text{HB}}$ 条件下, 上述近似式才可应用^[1]。在实际化学学习中, 常遇到较稀的混合酸溶液, 即弱酸分析浓度 c 与其离解常数 K_{a} 接近的情形, 此时, 利用上述近似式就存在计算结果误差过大的问题。如果出现此种情形, 还需用迭代法或计算机软件来得到溶液pH^[1], 这将给实际工作带来许多困扰。

对于一元弱酸HA和HB的混合溶液, 其质子条件方程为:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] + [\text{B}^-]$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]} + \frac{c_{\text{HA}}K_{\text{HA}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{HA}}} + \frac{c_{\text{HB}}K_{\text{HB}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{HB}}} \quad (1)$$

收稿: 2020-08-04; 录用: 2020-09-01; 网络发表: 2020-10-09

*通讯作者, Email: wanghsh@scut.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(21773072)

(1)式得到解为混合酸溶液 H^+ 浓度准确值, 记为 $[H^+]_T$ 。

随着计算机的普及, 用计算机程序得到准确计算结果 $[H^+]_T$ 已经不是难事。但利用一元二次方程近似得到溶液的pH是目前教科书通常采用的方法。近似方法既有实用价值, 也告诉学生如何化繁为简, 增加学生解决复杂问题的能力。因此, 提供满足误差要求的近似计算方法, 掌握近似计算的基本原理, 仍是分析化学教学的核心问题之一。

近似计算时, 通常要求氢离子浓度近似值 $[H^+]_p$ 与准确值 $[H^+]_T$ 之间相对误差不超过 $\pm 5\%$, 对应于 ± 0.02 pH单位^[1-4]。在满足误差 $\pm 5\%$ 范围内, 本文提出了新的混合弱酸HA和HB溶液pH的近似式。本文将用Matlab软件程序获得溶液pH准确值。与Matlab得到的准确值 $[H^+]_T$ 比较, 利用大量实例证实新近似式的正确性。新近似式简单, 易记忆, 适用浓度范围更广, 将为混合酸溶液pH计算带来极大便利。

1 混合酸溶液pH近似式

教科书^[1-3]介绍的近似式为:

$$[H^+]_{p1} = \sqrt{c_{HA}K_{HA} + c_{HB}K_{HB}} \quad (2)$$

$[H^+]_{p1}$ 式可改写为:

$$[H^+]_{p1} = \sqrt{[H^+]_{HA}^2 + [H^+]_{HB}^2} \quad (3)$$

(3)式中, $[H^+]_{HA} = \sqrt{c_{HA}K_{HA}}$, $[H^+]_{HB} = \sqrt{c_{HB}K_{HB}}$, 上述两式分别为计算单一纯弱酸HA或HB溶液pH最简式(需要满足 $cK_a \geq 10K_w$ 和 $c \geq 105K_a$ ^[4])。

我们知道, 单一弱酸溶液满足 $cK_a \geq 10K_w$ 时^[1,4], 其氢离子浓度可由下式得到:

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

对单一弱酸溶液, 与最简式 $[H^+] = \sqrt{cK_a}$ 比较, (4)式适用浓度范围更宽。对HA和HB混合酸溶液, 将(4)式中氢离子浓度代入(3)式, 就可得到下式:

$$[H^+]_{p2} = \sqrt{[H^+]_{HA}^2 + [H^+]_{HB}^2} \quad (5)$$

(5)式中,

$$[H^+]_{HA} = \frac{-K_{HA} + \sqrt{K_{HA}^2 + 4c_{HA}K_{HA}}}{2}$$

$$[H^+]_{HB} = \frac{-K_{HB} + \sqrt{K_{HB}^2 + 4c_{HB}K_{HB}}}{2}$$

如果 $[H^+]_{p2}$ 可以用来计算混合酸溶液pH, 期望将拓宽近似计算浓度适用范围。

例1 计算 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲酸($K_a = 1.8 \times 10^{-4}$)和 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乳酸($K_a = 1.4 \times 10^{-4}$)混合溶液pH。

解: 利用式(1)和Matlab可得:

$$[H^+]_T = 1.71 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

根据(4)式, 纯HA溶液氢离子浓度和纯HB溶液氢离子浓度分别为:

$$[H^+]_{HA} = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[H^+]_{HB} = 1.12 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

利用(5)式得到:

$$[H^+]_{p2} = 1.68 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\frac{[\text{H}^+]_{\text{p2}} - [\text{H}^+]_{\text{T}}}{[\text{H}^+]_{\text{T}}} \times 100\% = -1.8\%$$

例1表明, $[\text{H}^+]_{\text{p2}}$ 式可以用来计算混酸溶液pH。例1中, 对乳酸和甲酸, c 均小于其各自 $100K_{\text{a}}$, 不满足 $[\text{H}^+]_{\text{p1}}$ 式条件, 但 $[\text{H}^+]_{\text{p2}}$ 结果仍满足计算误差要求。

我们进行了大量计算, 所有实例计算表明, $[\text{H}^+]_{\text{p2}}$ 总是小于 $[\text{H}^+]_{\text{T}}$, 即 $[\text{H}^+]_{\text{p2}} < [\text{H}^+]_{\text{T}}$ 。由于 $[\text{H}^+]_{\text{p2}} < [\text{H}^+]_{\text{T}}$, 满足误差要求($\pm 5\%$)的 $[\text{H}^+]_{\text{p2}}$ 数值必须介于 $0.95[\text{H}^+]_{\text{T}}$ 和 $[\text{H}^+]_{\text{T}}$ 之间。令:

$$[\text{H}^+]_{\text{p3}} = 1.05[\text{H}^+]_{\text{p2}} = 1.05\sqrt{[\text{H}^+]_{\text{HA}}^2 + [\text{H}^+]_{\text{HB}}^2} \quad (6)$$

很明显, $[\text{H}^+]_{\text{p3}} = 1.05[\text{H}^+]_{\text{p2}} < 1.05[\text{H}^+]_{\text{T}}$ 。 $[\text{H}^+]_{\text{p3}}$ 与 $[\text{H}^+]_{\text{T}}$ 误差一定小于或等于 $+5\%$ 。只要 $0.95[\text{H}^+]_{\text{T}} \leq [\text{H}^+]_{\text{p3}} < 1.05[\text{H}^+]_{\text{T}}$, $[\text{H}^+]_{\text{p3}}$ 就满足 $\pm 5\%$ 误差要求。 $[\text{H}^+]_{\text{p3}}$ 式包括了 $\pm 5\%$ 误差情形, 它比 $[\text{H}^+]_{\text{p2}}$ 式适用浓度范围更广。

例2 计算 $0.0010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸($K_{\text{a}} = 1.8 \times 10^{-4}$)和 $0.0010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乳酸($K_{\text{a}} = 1.4 \times 10^{-4}$)混合溶液pH。

解: 利用式(1)可得:

$$[\text{H}^+]_{\text{T}} = 4.91 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

纯HA溶液氢离子浓度和纯HB溶液氢离子浓度分别为:

$$[\text{H}^+]_{\text{HA}} = 3.44 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{HB}} = 3.11 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

则有:

$$[\text{H}^+]_{\text{p1}} = 5.66 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{p2}} = 4.64 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{p3}} = 1.05[\text{H}^+]_{\text{p2}} = 4.87 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$[\text{H}^+]_{\text{p1}}$ 误差超过 15% , 不满足要求。

$[\text{H}^+]_{\text{p2}}$ 相对误差 -5.5% , 不满足要求。

$[\text{H}^+]_{\text{p3}}$ 相对误差 -0.81% , 满足要求。

例2表明, $[\text{H}^+]_{\text{p3}}$ 适用浓度范围更广。

$[\text{H}^+]_{\text{p3}}$ 总是小于 $1.05[\text{H}^+]_{\text{T}}$, 即 $[\text{H}^+]_{\text{p3}}$ 误差上限不会超过 $+5\%$ 。因此, 寻找 $[\text{H}^+]_{\text{p3}}$ 适用条件主要集中在误差 -5% 附近。

2 $[\text{H}^+]_{\text{p3}}$ 近似式的适用条件

$[\text{H}^+]_{\text{p1}}$ 式成立条件为, $c_{\text{HA}} \geq 100K_{\text{HA}}$ 和 $c_{\text{HB}} \geq 100K_{\text{HB}}$ ^[1]。按照类似方法寻找 c 与 K_{a} 比值, 我们寻找 $[\text{H}^+]_{\text{p3}}$ 适用条件。

例3 计算 $1.8 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸($K_{\text{a}} = 1.8 \times 10^{-4}$)和 $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乳酸($K_{\text{a}} = 1.4 \times 10^{-4}$)混合酸溶液的pH。

解: 利用式(1)可得:

$$[\text{H}^+]_{\text{T}} = 1.60 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{甲酸}[\text{H}^+]_{\text{HA}} = 1.11 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{乳酸}[\text{H}^+]_{\text{HB}} = 8.65 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{p3}} = 1.48 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\frac{[\text{H}^+]_{\text{p3}} - [\text{H}^+]_{\text{T}}}{[\text{H}^+]_{\text{T}}} \times 100\% = -7.5\%$$

误差超过 $\pm 5\%$, 不满足近似计算要求。

所以 $c = K_a$ 时, $[H^+]_{p3}$ 不成立。

例4 $c = 2K_a$ 时, 计算 $3.6 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸($K_a = 1.8 \times 10^{-4}$)和 $2.8 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乳酸($K_a = 1.4 \times 10^{-4}$)混合溶液的pH。

解: 利用式(1)可得:

$$[H^+]_T = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{甲酸}[H^+]_{HA} = 1.8 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{乳酸}[H^+]_{HB} = 1.4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[H^+]_{p3} = 2.4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$[H^+]_{p3}$ 相对误差为-4.0%, 即 $c \geq 2K_a$ 时, 就可满足近似计算要求。容易证明, 此情形下, $[H^+]_{p2}$ 式并不成立。

例4中, 甲酸 K_a 和乳酸的 K_a 非常接近。如果两弱酸的 K_a 比值较大时, 又如何呢?

例5 计算 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HA ($K_a = 1.0 \times 10^{-2}$)和 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HB ($K_a = 1.0 \times 10^{-5}$)混合酸溶液的pH。

解: 利用Matlab和式(1)可得:

$$[H^+]_T = 0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[H^+]_{HA} = 0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[H^+]_{HB} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[H^+]_{p3} = 0.0105 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

误差+5.0%, 满足近似计算要求。

例5中, $K_{HA} = 1000K_{HB}$, $[H^+]_{HA} \gg [H^+]_{HB}$, 溶液氢离子浓度主要由HA酸提供, $[H^+]_{p3}$ 误差不超过+5%上限。实际上, $c = 2K_a$ 情形下, K_{HA} 与 K_{HB} 比值越大, $[H^+]_{p3}$ 与 $[H^+]_T$ 误差越正, 但不会超过极限值+5%。 K_{HA} 与 K_{HB} 数值越接近, $[H^+]_{p3}$ 与 $[H^+]_T$ 误差越负。常见一元弱酸中, 甲酸(1.8×10^{-4})和乳酸(1.4×10^{-4}) K_a 是最接近的, 这是本文选择它俩做研究对象的原因。 $c = 2K_a$ 条件下, 甲酸乳酸混合溶液 $[H^+]_{p3}$ 与 $[H^+]_T$ 误差为-4.0%。实际计算表明, 即使两弱酸 K_a 相等, $c \geq 2K_a$ 条件下, $[H^+]_{p3}$ 与 $[H^+]_T$ 误差也满足近似计算要求。

用HF酸和乙酸、HCN酸和乳酸、乙酸和甲酸等混合溶液进行计算, 都证实了如下结论: 满足 $c_{HA} \geq 2K_{HA}$ 和 $c_{HB} \geq 2K_{HB}$ 时, $[H^+]_{p3}$ 式成立。与教科书介绍的 $[H^+]_{p1}$ 式比较, $[H^+]_{p3}$ 式大大拓展了浓度适用区间。例5中, $[H^+]_{p1} = 0.0141 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 相对误差+41%, 远远超过了近似计算要求。

3 结论

本文提出了计算一元弱酸HA和HB混合溶液pH的近似式:

$$[H^+]_p = 1.05 \sqrt{[H^+]_{HA}^2 + [H^+]_{HB}^2}$$

其中:

$$[H^+]_{HA} = \frac{-K_{HA} + \sqrt{K_{HA}^2 + 4c_{HA}K_{HA}}}{2}$$

$$[H^+]_{HB} = \frac{-K_{HB} + \sqrt{K_{HB}^2 + 4c_{HB}K_{HB}}}{2}$$

在总结大量实例基础上, 找出了上述近似式的使用条件: $c_{HA} \geq 2K_{HA}$ 和 $c_{HB} \geq 2K_{HB}$ 。

$[H^+]_p$ 近似式简单, 易记忆, 大大拓展了浓度适用范围, 为一元混合弱酸近似计算带来极大便利。

参 考 文 献

- [1] 武汉大学. 分析化学. 第 6 版. 北京: 高等教育出版社, 2016.
- [2] 彭崇慧, 冯建章, 张锡瑜, 李克安, 赵凤林. 分析化学. 第 3 版. 北京: 北京大学出版社, 2014.
- [3] 蔡明招, 杭义萍, 余倩. 分析化学. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [4] 华东理工大学, 四川大学. 分析化学. 第 7 版. 北京: 高等教育出版社, 2018.