HF 溶液和 HF-F⁻溶液的多重平衡计算

张颖, 权新军*

吉林大学化学学院, 长春 130012

摘要: HF溶液和HF-F⁻溶液中存在着HF的解离和HF与F⁻化合两个反应, 溶液中各物种的平衡浓度都是两个平衡共同作用的产物, 理论上只有将两个平衡同时考虑才能得到正确的结果。但在以往教学中对HF的解离平衡关注较多, 而对HF与F⁻的化合平衡关注较少, 造成学生在遇到这类问题时常常采取错误的计算方法。本文从培养学生应对复杂系统计算的综合能力出发, 根据多重平衡原理推导出计算HF溶液和HF-F⁻溶液离子浓度的简便精确关系式, 通过对比计算发现, 除了HF溶液当其浓度小于 $1.91 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时可以近似地按一元弱酸同时计算H⁺和F⁻浓度外, 其他情况下都必须同时考虑两个平衡进行计算。

关键词: 氢氟酸; 解离平衡; 多重平衡; 复杂系统; 计算

中图分类号: G64; O6

Multi-Equilibrium Calculations for HF Solution and HF-F⁻ Solution

Ying Zhang, Xinjun Quan *

College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China.

Abstract: In HF solution and HF-F⁻ solution, there are not only the dissociations of hydrofluoric acid but also the reactions between hydrogen fluoride and fluoride ion, so the equilibrium concentration of each component is the final product of two equilibria. Theoretically, the correct result can be obtained only if the two equilibria are considered simultaneously. However, much attention has been paid to the dissociation equilibrium of HF than to the HF-F⁻ association in teaching, as a result students are used to take the wrong calculation method when confronting such problems. In order to develop students' comprehensive abilities to deal with the calculations of complex systems, the simple and accurate formulas for calculating the ion concentrations in HF solution and HF-F⁻ solution are derived based on multi-equilibrium. By comparison, it is found that both equilibria must be considered in all cases, except that the concentration of HF solution is less than $1.91 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ which can be approximately calculated as monobasic weak acid.

Key Words: Hydrofluoric acid; Dissociation equilibrium; Multi-equilibrium; Complex system; Calculation

水溶液中的离子平衡是无机化学、普通化学课程的重点内容, 在教学中占有重要地位。但在以往教学中对主反应关注较多, 而对在某些情况下与主反应同时存在的次反应关注较少(这里所说的主反应是指人们在通常情况下关注度高的反应, 次反应是指关注度低的反应, 而与反应的重要性无关)。HF水溶液、HF-F⁻溶液便属于这种情况, 在平衡计算时常常关注的是HF的解离反应, 而很少关注HF与F⁻的化合反应, 以至于学生在遇到这类问题时往往会忽略后者, 从而得出错误结果。本文从

多重平衡的角度对HF水溶液以及HF-F⁻体系水溶液离子浓度的计算展开讨论, 希望能为培养学生全面分析问题的能力, 解决离子平衡复杂计算提供一点参考。

1 问题的由来

某无机化学与化学分析学习指导书中有这样一道选择题:

0.25 mol·L⁻¹的HF溶液中[H⁺]为:

- A. $[-K_a^\ominus + (K_a^{\ominus 2} + K_a^\ominus)^{1/2}]/2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ B. $(0.25/K_a^\ominus)^{1/2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
C. $0.25K_a^\ominus \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ D. $(0.25K_a^\ominus)^{1/2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

答案是D^[1]。

初学者选择D为答案看似很合理, 因为氢氟酸是一元弱酸, 其解离平衡及解离常数为:

平衡时, $[\text{H}^+] = [\text{F}^-]$, $[\text{HF}] = c - [\text{H}^+]$ (c 表示HF的初始浓度), 所以

$$K_a^\ominus = \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]} \quad (1)$$

由于 $c/K_a^\ominus = 0.25/(6.3 \times 10^{-4}) \approx 400$, 故可根据最简式

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a^\ominus \cdot c} \quad (2)$$

来计算。但是, 如果学过了卤化氢的性质就会发现上面的答案是有问题的。

出现问题的原因是计算时没有考虑该溶液另一平衡的影响而直接采用了最简式。事实上, 在HF溶液中, 不仅仅存在HF、H⁺、F⁻三个相关物种, 还存在着第四个相关物种HF₂⁻, 相应地存在如下平衡^[2]:

反应(I)和(II)互相牵制, 只有当它们都达到平衡, 系统才能真正达到平衡。故严格地讲, 计算HF水溶液中各物种的浓度将两个平衡一起考虑, 如此才能得出合理的计算结果。

其实, 不只是HF水溶液中各物种浓度的计算存在问题, 实际上HF-F⁻体系水溶液氢离子浓度的计算也存在类似的问题。以往人们在遇到HF-F⁻体系水溶液氢离子浓度的计算时往往把它简单地当作缓冲溶液来处理, 即只考虑了反应(I), 而没有考虑反应(II), 因此计算出的H⁺浓度一定是不准确的。

2 HF水溶液氢离子浓度的计算

对于HF水溶液, 若浓度不是特别小, 平衡时可以忽略了水的解离, 根据电荷平衡有:

$$[\text{H}^+] = [\text{F}^-] + [\text{HF}_2^-] \quad (3)$$

对于氢来说, 根据物料平衡有:

$$c = [\text{H}^+] + [\text{HF}] + [\text{HF}_2^-] \quad (4)$$

对于氟来说, 根据物料平衡有:

$$c = [\text{F}^-] + [\text{HF}] + 2[\text{HF}_2^-] \quad (5)$$

原则上, 根据HF溶液的两个平衡在[H⁺]、[F⁻]、[HF₂⁻]以及[HF]这四者中任意选取两个做未知数都可以建立一个二元二次方程组, 并通过计算机编程或利用MATLAB这样的数学软件加以求解。但这种方法对于大一学生来说存在不少困难, 难以在无机普化教学中推广, 而选取两个平衡中相同离子的浓度做未知数有利于方程的消元, 继而方便利用在线计算器进行计算, 为此我们先将反应(I)改写为:

$$\beta_1 = \frac{[\text{HF}]}{[\text{H}^+][\text{F}^-]} = \frac{1}{K_a^\ominus} \quad (6)$$

再将反应(III)+反应(II), 得:

反应(IV): $\text{H}^+ + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF}_2^-$

$$\beta_2 = \frac{[\text{HF}_2^-]}{[\text{H}^+][\text{F}^-]^2} = \frac{K^{\ominus'}}{K_a^{\ominus}} \quad (7)$$

这样 F^- 和 H^+ 就成为(III)和(IV)两个平衡的相同离子, 设平衡时 $[\text{F}^-]$ 和 $[\text{H}^+]$ 为未知数, 将式(4)改写为:

$$\begin{aligned} c &= [\text{H}^+] + [\text{HF}] + [\text{HF}_2^-] \\ &= [\text{H}^+] + \beta_1[\text{H}^+][\text{F}^-] + \beta_2[\text{H}^+][\text{F}^-]^2 \\ &= [\text{H}^+](1 + \beta_1[\text{F}^-] + \beta_2[\text{F}^-]^2) \end{aligned} \quad (8)$$

而式(3)可以改写为:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= [\text{F}^-] + [\text{HF}_2^-] \\ &= [\text{F}^-] + \beta_2[\text{H}^+][\text{F}^-]^2 \end{aligned} \quad (9)$$

对于式(8), 令 $\alpha = 1 + \beta_1[\text{F}^-] + \beta_2[\text{F}^-]^2$, 则 $[\text{H}^+] = c/\alpha$, 代入式(9), 得:

$$c/\alpha = [\text{F}^-] + \beta_2[\text{F}^-]^2 \cdot c/\alpha$$

也就是

$$\beta_2 c [\text{F}^-]^2 + \alpha [\text{F}^-] - c = 0 \quad (10)$$

将 α 表达式代入式(10), 得:

$$\beta_2 c [\text{F}^-]^2 + [\text{F}^-](1 + \beta_1[\text{F}^-] + \beta_2[\text{F}^-]^2) - c = 0$$

整理后得到:

$$\beta_2 [\text{F}^-]^3 + (\beta_1 + \beta_2 c) [\text{F}^-]^2 + [\text{F}^-] - c = 0$$

也就是

$$\frac{K^{\ominus'}}{K_a^{\ominus}} [\text{F}^-]^3 + \left(\frac{1}{K_a^{\ominus}} + \frac{K^{\ominus'}}{K_a^{\ominus}} c \right) [\text{F}^-]^2 + [\text{F}^-] - c = 0 \quad (11)$$

即

$$K^{\ominus'} [\text{F}^-]^3 + (1 + K^{\ominus'} c) [\text{F}^-]^2 + K_a^{\ominus} [\text{F}^-] - K_a^{\ominus} c = 0 \quad (12)$$

式(12)中, $K_a^{\ominus} = 6.3 \times 10^{-4}$, $K_a^{\ominus'} = 5.2$, 在一定范围内只要给定 c 值, 便构成一元三次方程, 该方程可以用一元三次方程在线计算器方便地求解。解出 $[\text{F}^-]$ 值后将其代入式(9), 可求出 $[\text{H}^+]$, 再将 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{F}^-]$ 值代入式(3), 即可求出 $[\text{HF}_2^-]$ 。

为了比较仅考虑HF的解离平衡与同时考虑HF溶液中的两个平衡所得计算结果的差异, 我们选取不同浓度的HF溶液(从 1.0×10^{-3} 至 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 通常在无机化学计算中弱酸浓度不会超出这个范围), 分别根据式(1) ($c < 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时)、式(2) ($c > 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时)和本方法计算 $[\text{F}^-]$ 和 $[\text{H}^+]$, 并以本方法结果为准计算式(1)、式(2)所得结果的相对误差。结果见表1。

由表1可以看出:

(1) 对于HF水溶液, 无论是 $[\text{F}^-]$ 还是 $[\text{H}^+]$, 仅考虑HF的解离平衡与同时考虑HF溶液中的两个平衡相比计算结果总是存在误差($c = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 例外是由于有效数字限制的缘故), 且HF溶液浓度越大, 相对误差越大。

(2) $[\text{F}^-]$ 的误差为正误差, $[\text{H}^+]$ 的误差为负误差。

(3) 当HF溶液浓度一定时, $[\text{F}^-]$ 误差的程度大于 $[\text{H}^+]$ 误差的程度。

(4) $c = 1.91 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $[\text{F}^-]$ 的相对误差为5%, 刚好达到无机化学计算允许的最大误差, 表明当 $c < 1.91 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 可以近似地按一元弱酸同时计算 F^- 和 H^+ 离子浓度, 而当 $c \geq 1.91 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 必须同时考虑HF溶液的两个平衡计算 F^- 和 H^+ 离子浓度。

(5) $c \geq 2.50 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c/K_a^{\ominus} \geq 400$, 按照一元弱酸离子浓度最简式计算的 $[\text{F}^-]$ 的相对误差大于等于54.9%, $[\text{H}^+]$ 的相对误差亦大于等于-28.6%, 远远超出无机化学计算允许误差要求, 故最简式完全不适用于HF水溶液离子浓度计算。

表1 HF溶液中F⁻和H⁺离子浓度的对比计算结果

$c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$[\text{F}^-]/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$			相对误差	$[\text{H}^+]/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$			相对误差
	式(1)	式(2)	本法		式(1)	式(2)	本法	
1.00×10^{-3}	5.39×10^{-4}	—	5.38×10^{-4}	0.19%	5.39×10^{-4}	—	5.39×10^{-4}	0
5.00×10^{-3}	1.49×10^{-3}	—	1.47×10^{-3}	1.36%	1.49×10^{-3}	—	1.50×10^{-3}	-0.67%
1.00×10^{-2}	2.21×10^{-3}	—	2.16×10^{-3}	2.31%	2.21×10^{-3}	—	2.25×10^{-3}	-1.78%
1.91×10^{-2}	3.17×10^{-3}	—	3.02×10^{-3}	4.97%	3.15×10^{-3}	—	3.27×10^{-3}	-3.67%
3.19×10^{-2}	4.18×10^{-3}	—	3.86×10^{-3}	8.29%	4.19×10^{-3}	—	4.41×10^{-3}	-4.99%
5.00×10^{-2}	5.31×10^{-3}	—	4.71×10^{-3}	12.7%	5.31×10^{-3}	—	5.77×10^{-3}	-7.97%
7.50×10^{-2}	6.57×10^{-2}	—	5.55×10^{-3}	18.4%	6.57×10^{-2}	—	7.44×10^{-3}	-11.7%
0.100	7.63×10^{-3}	—	6.17×10^{-3}	23.7%	7.63×10^{-3}	—	9.00×10^{-3}	-15.2%
0.250	—	1.25×10^{-2}	8.07×10^{-3}	54.9%	—	1.25×10^{-2}	1.75×10^{-2}	-28.6%
0.500	—	1.77×10^{-2}	9.21×10^{-3}	92.2%	—	1.77×10^{-2}	3.07×10^{-2}	-42.3%
0.750	—	2.17×10^{-2}	9.71×10^{-3}	123%	—	2.17×10^{-2}	4.38×10^{-2}	-50.5%
1.00	—	2.51×10^{-2}	1.00×10^{-2}	151%	—	2.51×10^{-2}	5.73×10^{-2}	-56.2%

3 HF-F⁻溶液氢离子浓度的计算

HF-F⁻溶液氢离子浓度的计算也存在容易出错的情况。以HF-NaF溶液为例,若HF初始浓度为 c_1 ,NaF初始浓度为 c_2 ,以往在遇到这种情况时考虑到HF的酸性较强会根据式(13)计算[H⁺]:

$$[\text{H}^+] = K_a^\ominus \frac{[\text{HF}]}{[\text{F}^-]} = K_a^\ominus \frac{c_1 - [\text{H}^+]}{c_2 + [\text{H}^+]} \quad (13)$$

由于没有考虑反应(II)的存在,故按式(13)计算出的H⁺浓度也是不准确的。

尽管HF-NaF溶液比HF溶液多了NaF这一物种,但二者的反应完全相同,只是平衡状态有所不同,我们可以仿照HF溶液的推导模式进行HF-F⁻溶液离子浓度计算公式的推导。

设平衡时[F⁻]和[H⁺]为未知数,忽略水的解离,根据电荷平衡有:

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{H}^+] + c_2 = [\text{F}^-] + [\text{HF}_2^-] \quad (14)$$

对于氢来说,根据物料平衡有:

$$c_1 = [\text{H}^+] + [\text{HF}] + [\text{HF}_2^-] \quad (15)$$

对于氟来说,根据物料平衡有:

$$c_1 + c_2 = [\text{F}^-] + [\text{HF}] + 2[\text{HF}_2^-] \quad (16)$$

由于HF-F⁻溶液的反应与HF溶液相同,故式(6)、式(7)依然成立。

此时,式(15)须改写为:

$$\begin{aligned} c_1 &= [\text{H}^+] + [\text{HF}] + [\text{HF}_2^-] \\ &= [\text{H}^+] + \beta_1[\text{H}^+][\text{F}^-] + \beta_2[\text{H}^+][\text{F}^-]^2 \\ &= [\text{H}^+](1 + \beta_1[\text{F}^-] + \beta_2[\text{F}^-]^2) \end{aligned} \quad (17)$$

而式(14)变为:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] + c_2 &= [\text{F}^-] + [\text{HF}_2^-] \\ &= [\text{F}^-] + \beta_2[\text{H}^+][\text{F}^-]^2 \end{aligned} \quad (18)$$

对于式(17),令 $\alpha = 1 + \beta_1[\text{F}^-] + \beta_2[\text{F}^-]^2$,则 $[\text{H}^+] = c_1/\alpha$,代入式(18),得:

$$c_1/\alpha + c_2 = [\text{F}^-] + \beta_2[\text{F}^-]^2 c_1/\alpha$$

也就是

$$\beta_2 c_1 [\text{F}^-]^2 + \alpha [\text{F}^-] - \alpha c_2 - c_1 = 0 \quad (19)$$

将 α 表达式代入式(19), 得:

$$\beta_2 c_1 [F^-]^2 + [F^-](1 + \beta_1 [F^-] + \beta_2 [F^-]^2) - c_2(1 + \beta_1 [F^-] + \beta_2 [F^-]^2) - c_1 = 0$$

整理后得到:

$$\beta_2 [F^-]^3 + (\beta_1 + \beta_2 c_1 - \beta_2 c_2) [F^-]^2 + (1 - \beta_1 c_2) [F^-] - c_1 - c_2 = 0$$

也就是

$$\frac{K^{\ominus'}}{K_a^{\ominus}} [F^-]^3 + \left(\frac{1}{K_a^{\ominus}} + \frac{K^{\ominus'}}{K_a^{\ominus}} c_1 - \frac{K^{\ominus'}}{K_a^{\ominus}} c_2 \right) [F^-]^2 + \left(1 - \frac{c_2}{K_a^{\ominus}} \right) [F^-] - c_1 - c_2 = 0 \quad (20)$$

即

$$K^{\ominus'} [F^-]^3 + (1 + K^{\ominus'} c_1 - K^{\ominus'} c_2) [F^-]^2 + (K_a^{\ominus} - c_2) [F^-] - K_a^{\ominus} (c_1 + c_2) = 0 \quad (21)$$

给定 c_1 、 c_2 值, 式(21)便构成一元三次方程, 进而可以用一元三次方程在线计算器方便地求解。解出 $[F^-]$ 值后将其代入式(18), 可求出 $[H^+]$, 再将 $[H^+]$ 、 $[F^-]$ 值代入式(14), 即可求出 $[HF_2^-]$ 。

对于HF- F^- 溶液, 人们主要关心的是氢离子浓度的大小。为了比较仅考虑HF的解离平衡与同时考虑HF溶液中的两个平衡所得计算结果的差异, 我们首先固定 $c(NaF) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(HF)$ 从 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 变化至 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 然后再固定 $c(HF) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(NaF)$ 从 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 变化至 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 利用式(13)以及本文方法计算 $[H^+]$, 并以本方法结果为准计算式(13)结果的相对误差。结果见表2。

表2 HF-NaF溶液 H^+ 离子浓度的对比计算结果

$c(HF)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(NaF)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(HF)/c(NaF)$	$[H^+]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$		相对误差
			本法*	式(13)	
1.00×10^{-2}	0.100	0.100	4.33×10^{-5}	6.26×10^{-5}	44.6%
2.50×10^{-2}	0.100	0.250	1.14×10^{-4}	1.56×10^{-4}	36.8%
5.00×10^{-2}	0.100	0.500	2.56×10^{-4}	3.12×10^{-4}	21.9%
7.50×10^{-2}	0.100	0.750	4.22×10^{-4}	4.67×10^{-4}	10.7%
0.100	0.100	1.00	6.19×10^{-4}	6.22×10^{-4}	0.485%
0.150	0.100	1.50	1.10×10^{-3}	9.30×10^{-4}	-15.5%
0.250	0.100	2.50	2.44×10^{-3}	1.54×10^{-3}	-36.9%
0.500	0.100	5.00	7.79×10^{-3}	3.04×10^{-3}	-61.0%
0.750	0.100	7.50	1.53×10^{-2}	4.49×10^{-3}	-70.7%
1.00	0.100	10.0	2.44×10^{-2}	5.91×10^{-3}	-75.8%
0.100	1.00×10^{-2}	10.0	5.38×10^{-3}	4.24×10^{-3}	-21.2%
0.100	1.33×10^{-2}	7.50	4.63×10^{-3}	3.59×10^{-3}	-22.5%
0.100	2.00×10^{-2}	5.00	3.50×10^{-3}	2.70×10^{-3}	-22.9%
0.100	4.00×10^{-2}	2.50	1.85×10^{-3}	1.50×10^{-3}	-18.9%
0.100	8.00×10^{-2}	1.25	8.30×10^{-4}	7.74×10^{-4}	-6.75%
0.100	0.100	1.00	6.19×10^{-4}	6.22×10^{-4}	0.485%
0.100	0.133	0.750	4.16×10^{-4}	4.70×10^{-4}	13.0%
0.100	0.200	0.500	2.20×10^{-4}	3.14×10^{-4}	42.7%
0.100	0.400	0.250	6.88×10^{-5}	1.57×10^{-4}	128%
0.100	1.00	0.100	1.20×10^{-5}	6.30×10^{-4}	425%

* 为了保证计算结果具有较高的准确度, 在第一步计算 $[F^-]$ 过程中, 当 $[F^-]$ 与 $c(NaF)$ 数值接近时,

适当增加了 $[F^-]$ 计算结果有效数字的选取位数

由表2可以看出:

(1) 对于HF-F⁻溶液, 在所讨论的浓度和比例范围内, 采用式(13)与同时考虑HF溶液中的两个平衡相比计算结果总是存在误差, 且相对误差的大小既与缓冲比 $c(\text{HF})/c(\text{NaF})$ 有关, 也与 $c(\text{HF})$ 和 $c(\text{NaF})$ 的大小有关。其中 $[\text{H}^+]$ 的相对误差以缓冲比等于1时为最小, 当缓冲比偏离于1时相对误差都增大。

缓冲比等于1时 $[\text{H}^+]$ 的相对误差最小是由于HF与F⁻是以相同物质的量化合合成HF₂⁻的, 换言之, 反应(II)的存在对溶液的 $[\text{HF}]/[\text{F}^-]$ 值影响很小, 因此对 $[\text{H}^+]$ 影响很小。

(2) 在我们所计算的20个溶液中, 除了 $c(\text{HF})/c(\text{NaF}) = 1$ 时外, 其他溶液仅考虑HF的解离平衡, 与同时考虑HF溶液中的两个平衡相比 $[\text{H}^+]$ 计算结果相对误差都大于无机化学计算的允许误差, 说明式(13)对于HF-F⁻溶液来说是不适用的。

需要说明, 本文讨论的问题只针对无机普化教学, 因而没有考虑离子强度变化对计算结果的影响。

4 结语

(1) 氢氟酸非一般意义上的一元弱酸, 在HF溶液和HF-F⁻溶液中存在着HF的解离和HF与F⁻化合两个反应, 溶液中各物种的平衡浓度都是两个平衡共同作用的产物, 只有将两个平衡同时考虑才能得到正确的结果。

(2) 在多重平衡计算中选取有关平衡中相同离子的浓度做未知数有利于方程的消元, 继而方便利用在线计算器进行计算。

(3) 对于HF溶液, 只有当 $c < 1.91 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 才可以近似地按一元弱酸同时计算 $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{F}^-]$, 而最简式 $[\text{H}^+] = (K_a^\ominus c)^{1/2}$ 完全不适合氢氟酸溶液中氢离子浓度的计算。

(4) 对于计算HF-F⁻溶液 $[\text{H}^+]$ 来说, 除 $c(\text{HF})/c(\text{NaF}) = 1$ 时外, 仅考虑HF解离平衡得到的计算公式是不适用的。

(5) 在离子平衡的计算中, 要关注次反应对主反应的影响。除了本文所讨论的HF溶液和HF-F⁻溶液外, 诸如计算AgCl在NaCl溶液中的溶解度、HgS在NaS溶液中的溶解度等也需要分别考虑 $[\text{AgCl}_2]^-$ 、 $[\text{HgS}_2]^{2-}$ 对AgCl、HgS沉淀溶解平衡的影响。这些过程既涉及比较复杂的计算, 又涉及元素化合物的性质, 对于培养学生全面分析问题的能力很有帮助。

参考文献

- [1] 尤慧艳. 无机化学与化学分析学习指导. 北京: 冶金工业出版社, 2011: 88.
- [2] 宋天佑, 徐家宁, 程功臻, 史苏华. 无机化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2010: 592-593.