

HA-A 型标准缓冲溶液用最简式计算精确 pH 的两种思路

唐明宇*

(云南锡业职业技术学院材料冶金化学工程系, 云南 个旧 661000)

摘要: 介绍了 HA-A 型标准缓冲溶液用最简式计算精确 pH 的两种思路。经证明, 两种思路的最终结果一致, 并用实例验证了思路二的正确性, 有助于进一步培养学习者的推导能力和加深学习者对 pH 计算公式的理解, 也是对现行分析化学教材有益的补充。

关键词: 标准缓冲溶液; 精确 pH 计算; 活度系数; 最简式

中图分类号: G64; O6

Two Solutions of Accurate pH Calculation for HA-A Standard Buffer Solution by the Simplest Form

TANG Ming-Yu*

(Department of Materials, Metallurgy and Chemical Engineering, Yunnan Tin Vocational & Technical College, Gejiu 661000, Yunnan Province, P. R. China)

Abstract: The two solutions of accurate pH calculation for HA-A standard buffer solution by the simplest form were introduced. Results from the two approaches agreed well with each other, and solution #2 was validated by examples. The calculation can improve the deduction ability of the learners and enhance their comprehensive understanding of pH computational formulas, and also be a useful supplement for current analytical chemistry textbooks.

Key Words: Standard buffer solution; Accurate pH calculation; Activity coefficient; The simplest form

HA-A 型一般缓冲溶液计算 pH 的最简式为:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{A^-}}{c_{\text{HA}}} \quad (1)$$

该式实际上是一个做了很多近似处理的公式。其中, pH 应该是 $\text{p}a_{\text{H}^+}$, K_a 是活度平衡常数, 都是直接用活度表示, 而 c_{A^-} 和 c_{HA} 则是用浓度表示, 因而该计算式是一个混合型的公式, 只有在溶液浓度很稀, 离子强度很小的时候才适用, 主要是用于准确度要求不高的 HA-A 型一般缓冲溶液 pH 的计算。HA-A 型标准缓冲溶液精确 pH 的计算需要考虑到离子强度 I 的影响, 其更准确的 pH 计算式应为:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{a_{A^-}}{a_{\text{HA}}} \quad (2)$$

那么如何在已知条件为 K_a 、 c_{A^-} 和 c_{HA} 时, 用式(2)计算 pH? 这里介绍两种思路。

*通讯作者, Email: myciac@sina.com

1 用式(2)计算 pH 的两种思路

式(2)中的 K_a 多通过查表获得, 即 25 °C、 $I = 0$ 时的 K_a , 在化学物质 HA 和 A 明确的情况下, 仅与温度有关。在一般的计算中, 也只是直接引用该 K_a , 即计算的是室温附近水溶液的 pH。式(2)中的 a_{A^-} 或 a_{HA} 与活度系数 γ 有关, 需要知道溶液的离子强度 I 。对于稀溶液 ($I \leq 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 相关计算公式为: $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i Z_i^2$, $\lg \gamma_i = -0.50 Z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.30 I \right)^{[1]}$, 或 $-\lg \gamma_i = 0.512 Z_i^2 \sqrt{I}^{[2]}$ 。

1.1 思路一

将 a 转化为 c , 即 $a = \gamma c$, 因此式(2)变换为:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{\gamma_{A^-} c_{A^-}}{\gamma_{HA} c_{HA}} \quad (3)$$

此时, 只要知道活度系数 γ_i , 即可根据式(2)计算出 pH。

1.2 思路二

先将活度平衡常数 K_a 转化为浓度平衡常数 K_a^c , 通过公式:

$$\text{p}[H^+] = \text{p}K_a^c + \lg \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} \quad (4)$$

得到 $\text{p}[H^+]$ 的计算式, 再由 $\text{pH} = \text{p}\{\gamma_{H^+}[H^+]\}$, 计算得到 pH。

1.3 两种 pH 计算思路的一致性

尽管两种 pH 计算思路的出发点不一样, 但是最终的结果是一致的, 下面证明之。

思路一:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{\gamma_{A^-} c_{A^-}}{\gamma_{HA} c_{HA}} = \text{p}K_a + \lg \frac{a_{A^-}}{a_{HA}}$$

得证。

思路二:

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

$$\therefore \text{p}K_a^c = \text{p}K_a - \text{p}\gamma_{H^+} - \text{p}\gamma_{A^-}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}\{\gamma_{H^+}[H^+]\} = \text{p}\gamma_{H^+} + \text{p}[H^+] = \text{p}\gamma_{H^+} + \text{p}K_a^c + \lg \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} \\ &= \text{p}\gamma_{H^+} + \text{p}K_a - \text{p}\gamma_{H^+} - \text{p}\gamma_{A^-} + \lg \frac{\gamma_{HA} a_{A^-}}{\gamma_{A^-} a_{HA}} = \text{p}K_a - \text{p}\gamma_{A^-} + \lg \frac{a_{A^-}}{a_{HA}} + \text{p}\gamma_{A^-} = \text{p}K_a + \lg \frac{a_{A^-}}{a_{HA}} \end{aligned}$$

得证。

2 计算实例

典型的 HA-A 型标准缓冲溶液精确 pH 的计算实例为: 考虑离子强度的影响, 计算 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$ - $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 缓冲溶液的 pH, 已知 H_3PO_4 的 $\text{p}K_{a_2} = 7.20^{[1]}$ 。

一般的分析化学教材^[1,2]是按思路一进行计算的, 这里不再重复。下面用思路二计算之。

$$\because K_{a_2}^c = \frac{[H^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{[H^+]c_{\text{HPO}_4^{2-}}}{c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = \frac{a_{H^+} a_{\text{HPO}_4^{2-}} \gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{\gamma_{H^+} \gamma_{\text{HPO}_4^{2-}} a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = \frac{K_a \gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{\gamma_{H^+} \gamma_{\text{HPO}_4^{2-}}}$$

$$\therefore \text{p}K_{a_2}^c = \text{p}K_{a_2} + \text{p}\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} - \text{p}\gamma_{H^+} - \text{p}\gamma_{\text{HPO}_4^{2-}}$$

$$p[H^+] = pK_a^c + \lg \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} = pK_{a_2}^c + \lg \frac{c_{HPO_4^{2-}}}{c_{H_2PO_4^-}} = pK_{a_2}^c = pK_{a_2} + p\gamma_{H_2PO_4^-} - p\gamma_{H^+} - p\gamma_{HPO_4^{2-}}$$

$$\begin{aligned} pH &= p\{\gamma_{H^+}[H^+]\} = p\gamma_{H^+} + pK_{a_2} + p\gamma_{H_2PO_4^-} - p\gamma_{H^+} - p\gamma_{HPO_4^{2-}} \\ &= pK_{a_2} + p\gamma_{H_2PO_4^-} - p\gamma_{HPO_4^{2-}} = 7.20 + p\gamma_{H_2PO_4^-} - p\gamma_{HPO_4^{2-}} \end{aligned}$$

在文献[1]中 $p\gamma_{H_2PO_4^-} = 0.10$, $p\gamma_{HPO_4^{2-}} = 0.42$, 因此 $pH = 7.20 + p\gamma_{H_2PO_4^-} - p\gamma_{HPO_4^{2-}} = 7.20 + 0.10 - 0.42 = 6.88$, 与文献[1]一致; 在文献[2]中 $\gamma_{H_2PO_4^-} = 0.77$, $\gamma_{HPO_4^{2-}} = 0.355$, 因此 $pH = 7.20 + p\gamma_{H_2PO_4^-} - p\gamma_{HPO_4^{2-}} = 7.20 + 0.11 - 0.45 = 6.86$, 与文献[2]一致。

3 讨 论

通过以上的分析和计算, 可知思路一和思路二的主要区别在于: 思路一直接将浓度转化为活度, 而活度平衡常数没有变, 这样计算起来直接而简单; 思路二先将活度平衡常数转化为浓度平衡常数, 得到浓度的计算式, 再将浓度转化为活度。尽管思路二显得比较复杂, 但是: ① 有助于学习者对计算式(1)的理解, 因为浓度与活度之间的换算比较容易接触, 学习者比较熟悉, 而 K_a 是活度平衡常数却容易被忽视, 因为多数情况下, 在计算 pH 时, 是以活度平衡常数代替浓度平衡常数作近似计算, K_a 很容易被误认为是浓度平衡常数。② 可以培养学习者的数学推导能力, 化学离不开数学, 尤其是分析化学、物理化学这些理论性很强的化学分支学科。③ 对于某些类型(两性物质)标准缓冲溶液精确 pH 的计算是必须的, 例如文献[1]中的例 5-16。

4 结 语

综上所述, 本文有助于进一步培养学习者的推导能力, 增加对活度与浓度之间关系的理解; 对式(1)各因数之间的关系可以有很明确的认识, 知道式(1)是一个混合型的公式, 其中 pH 和 K_a 直接用活度表示, 而 c_{A^-} 和 c_{HA} 直接用浓度表示, 这样有助于辨清 pH 计算公式中各因数之间的关系, 并强化了离子强度对 pH 计算影响的认识, 是对现行分析化学教材的有益补充。

参 考 文 献

- [1] 华中师范大学, 东北师范大学, 陕西师范大学, 北京师范大学. 分析化学(上册). 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2001: 113-115.
- [2] 武汉大学. 分析化学(上册). 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 111, 134-135.