

多元弱酸(碱)溶液pH的简易通用计算方法

柳 青¹ 王海水^{2,*}(¹华南理工大学分析测试中心, 广州 510640; ²华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640)

摘要: 提出了计算多元弱酸(或碱)溶液pH的新方法。该计算方法具有以下特点: 限制条件简单, 即多项式中某一项小于最大项的5%即可忽略该项贡献; 计算过程和步骤清晰易记; 通用性好, 一元或多元弱酸(碱)溶液pH计算均可适用。

关键词: 多元弱酸; 多元弱碱; pH计算; 新方法

中图分类号: G64; O655.2

A Simple and Universal Method for Finding the pH of a Solution Containing a Weak Polyprotic Acid (or Base)

LIU Qing¹ WANG Hai-Shui^{2,*}(¹Analytical and Testing Center, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China;²School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China)

Abstract: This paper presents a novel method for finding the pH of a solution containing a weak polyprotic acid (or base). The new method has the following characteristics: its constraint condition is simple, namely if a term is less than 5% of the maximum term among the polynomial, its contribution can be ignored. The calculation steps are clear and normalized. The universality of the new method is good, applicable to the pH calculation for both weak polyprotic acids and weak polyprotic bases.

Key Words: Weak polyprotic acid; Weak polyprotic base; pH calculation; New method

学习容量分析时需要计算酸或碱溶液的pH。对于一元弱酸溶液, 含氢离子浓度的方程为一元三次方程^[1-3], 若直接用代数法精确求解, 数学处理困难且繁琐。对多元弱酸而言, 溶液pH的精确计算就更困难了。实际工作中, 常采用近似方法, 化高次方程为二次方程来求得溶液的pH近似值^[1-3]。采用近似方法的关键是忽略溶液中次要的酸碱组分, 为此设立了某些判别式(限制条件)。例如, 计算二元弱酸H₂A溶液的pH时, 如果 $cK_{a_1} \geq 20K_w$ (K_{a_1} 为酸的一级解离常数, c 为酸的分析浓度, K_w 为水的离子积常数)时, K_w 可忽略; $2K_{a_2} / \sqrt{cK_{a_1}} < 0.05$ 时 (K_{a_2} 为酸的二级解离常数), 则酸的二级解离也可忽略, 二元酸可按一元酸处理。三元弱酸溶液进行pH计算时, 需要的限制条件更多, 一般教科书都略去了三元弱酸pH计算的内容^[1,2]。除了有较多的限制条件, 许多学生对限制条件的来龙去脉也较难理解。得到简单、易理解的计算多元弱酸(碱)溶液pH的方法, 对提高教学质量和培养学生的近似计算科学思维具有重要作用, 因此本文将开展这方面的探讨。与现行主要教科书方法^[1-3]比较, 新的计算过程简便、易理解, 通用性和普适性更好。

*通讯作者, Email: wanghsh@scut.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(20873136)

1 计算溶液pH的步骤

溶液pH计算时一般允许有 $\pm 5\%$ 的误差^[1]。本文基于此论点开展溶液pH计算,并提出通过下列步骤来得到溶液的pH。

1) 写出弱酸或弱碱溶液的质子条件式。

2) 将 $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 移到等式的同一侧,其他酸碱组分移至等式另一侧。除 $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 组分外,将其他组分浓度用分布分数乘以酸或碱的分析浓度来表达。

因为 $[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = K_w$,两者密切相关,所以将两者放在等式的同一侧。

3) 对酸溶液,按照 $\sqrt{cK_{a_1}}$ 初步估算 $[\text{H}^+]$;通常情况下弱酸溶液中 $[\text{H}^+] > c$ 非常少见,如果发生 $\sqrt{cK_{a_1}} \geq c$ 的情形,就按照 $[\text{H}^+] \approx c$ 来进行初步估算。对碱溶液,按照 $\sqrt{cK_{b_1}}$ 初步估算 $[\text{OH}^-]$;若发生 $\sqrt{cK_{b_1}} \geq c$ 的情形,则按照 $[\text{OH}^-] \approx c$ 来估算。

酸或碱溶液的pH,可以用高次方程精确求解(数学迭代法)。但学习中遇到的几乎全部酸(或碱)溶液,如果不是较稀的极弱酸($cK_a < 1.0 \times 10^{-13}$)或者浓度极稀的溶液($c < 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),都可以进行近似处理,使计算大大简化,并且计算结果与溶液真实pH高度相近。

4) 对质子条件式中各项组分浓度进行比较,忽略次要组分。

溶液pH计算时一般允许有5%的误差。教科书中, $cK_a \geq 10K_w$ 时,就可忽略水离解对氢离子的贡献^[1]。本文 $a+b$ 运算中(a 、 b 分别为多项式中的项),我们将门槛设置为 $20a \leq b$ 。如果 $20a \leq b$,则可认为 $a+b \approx b$ 。较高的门槛将为结果可靠性提供保证。例如,对弱酸溶液,如果 $[\text{H}^+] \approx \sqrt{cK_{a_1}} \geq 20[\text{OH}^-] \approx 20K_w / \sqrt{cK_{a_1}}$,则可以认为 $[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \approx [\text{H}^+]$ 。

5) 忽略多项式中可以忽略的次要项,计算溶液pH。

2 计算实例

2.1 弱酸溶液

例1 已知D-酒石酸(H_2A)的 $K_{a_1} = 9.12 \times 10^{-4}$, $K_{a_2} = 4.27 \times 10^{-5}$,分别计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ D-酒石酸溶液的pH。

解: 质子条件式为:

$$[\text{H}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (1)$$

$$[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = \frac{[\text{H}^+]K_{a_1}c}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}} + \frac{2K_{a_1}K_{a_2}c}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}} \quad (2)$$

对 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液, $\sqrt{cK_{a_1}} = \sqrt{0.10 \times 9.12 \times 10^{-4}} = 9.5 \times 10^{-3}$ 。即 $[\text{H}^+]$ 估算值为 9.5×10^{-3} , 则 $[\text{OH}^-]$ 估算值为 1.05×10^{-12} , 因此式(2)中 $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ 可忽略。式(2)右侧分母项中, $[\text{H}^+]^2 \approx (\sqrt{cK_{a_1}})^2 = 9.0 \times 10^{-5} > 7.8 \times 10^{-7} = 20K_{a_1}K_{a_2}$, 因此,可忽略分母中 $K_{a_1}K_{a_2}$ 项,得到:

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{H}^+]K_{a_1}c + 2K_{a_1}K_{a_2}c}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+]} \quad (3)$$

式(3)右侧分式分子项中, $2K_{a_1}K_{a_2}c$ 远小于 $[\text{H}^+]K_{a_1}c$,也可忽略。因此,式(3)简化为:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a_1}c}{[\text{H}^+] + K_{a_1}} \quad (4)$$

式(4)为一元二次方程,其解为 $[\text{H}^+] = 9.1 \times 10^{-3}$,所以 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液 $\text{pH} = 2.04$ 。

对 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液:

$$\sqrt{cK_{a_1}} = \sqrt{1.0 \times 10^{-5} \times 9.12 \times 10^{-4}} = 9.55 \times 10^{-5}$$

D-酒石酸的分析浓度 c 为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 现在发生 $\sqrt{cK_{a_1}} > c$ 的情形, 则氢离子浓度按照 $[\text{H}^+] \approx c$ 来初步估算。

式(2)中 $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}^+] \approx 1.0 \times 10^{-5}$, $[\text{OH}^-]$ 可忽略。

式(2)右侧分母项, $20[\text{H}^+]^2 = 2.0 \times 10^{-9} < 3.9 \times 10^{-8} = K_{a_1}K_{a_2}$, 忽略分母中 $[\text{H}^+]^2$ 项, 得到:

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{H}^+]K_{a_1}c + 2K_{a_1}K_{a_2}c}{[\text{H}^+]K_{a_1} + K_{a_1}K_{a_2}} = \frac{[\text{H}^+]c + 2K_{a_2}c}{[\text{H}^+] + K_{a_2}} \quad (5)$$

式(5)为一元二次方程, 其解为 $[\text{H}^+] = 1.71 \times 10^{-5}$, 则该溶液 $\text{pH} = 4.77$ 。

$0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酒石酸溶液 pH 的计算结果与文献报道结果一致^[4]。

利用本文建议的方法, 对 $0.040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸溶液 ($K_{a_1} = 4.2 \times 10^{-7}$, $K_{a_2} = 5.6 \times 10^{-11}$) 和 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁二酸 ($K_{a_1} = 6.2 \times 10^{-5}$, $K_{a_2} = 2.3 \times 10^{-6}$) 溶液的 pH 进行计算, 得到两溶液 pH 分别为 3.89 和 2.60, 与教科书结果也完全一致^[1,3]。

例2 已知磷酸(H_3A)的 $K_{a_1} = 7.6 \times 10^{-3}$, $K_{a_2} = 6.3 \times 10^{-8}$ 和 $K_{a_3} = 4.4 \times 10^{-13}$, 计算 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸溶液的 pH 。

解: 质子条件式为:

$$[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{A}^-] + 2[\text{HA}^{2-}] + 3[\text{A}^{3-}] + [\text{OH}^-] \quad (6)$$

$$[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = \frac{[\text{H}^+]^2 K_{a_1} c}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_{a_1} + [\text{H}^+] K_{a_1} K_{a_2} + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} + \frac{2[\text{H}^+] K_{a_1} K_{a_2} c}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_{a_1} + [\text{H}^+] K_{a_1} K_{a_2} + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} + \frac{3K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} c}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_{a_1} + [\text{H}^+] K_{a_1} K_{a_2} + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} \quad (7)$$

磷酸的分析浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\sqrt{cK_{a_1}} = \sqrt{0.20 \times 7.6 \times 10^{-3}} = 3.9 \times 10^{-2}$, 则初步估算 $[\text{H}^+] \approx \sqrt{cK_{a_1}} = 3.9 \times 10^{-2}$ 。

式(7)中 $[\text{OH}^-]$ 可忽略。式(7)右侧分母项, $[\text{H}^+]^3 \approx 5.9 \times 10^{-5}$ 远远大于 $[\text{H}^+] K_{a_1} K_{a_2}$ 和 $K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}$, $[\text{H}^+]^3$ 与 $[\text{H}^+]^2 K_{a_1}$ 相差不到 20 倍, 因此, 右侧分母可化简为 $[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_{a_1}$, 得到下式:

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{H}^+]^2 K_{a_1} + 2[\text{H}^+] K_{a_1} K_{a_2} + 3K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} \times c}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_{a_1}} \quad (8)$$

式(8)中右侧分式分子部分可以继续简化, 得到:

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{H}^+]^2 K_{a_1}}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_{a_1}} \times c$$

即:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a_1}}{[\text{H}^+] + K_{a_1}} \times c$$

解上述方程得到:

$$[\text{H}^+] = 3.5 \times 10^{-2}, \text{ 溶液 } \text{pH} = 1.45.$$

计算结果与文献^[5]完全吻合。也对 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸 ($K_{a_1} = 7.4 \times 10^{-4}$, $K_{a_2} = 1.7 \times 10^{-5}$, $K_{a_3} = 4.0 \times 10^{-7}$) 溶液的 pH 进行了计算, 结果为 $\text{pH} = 2.62$, 与文献用迭代法获得的结果高度一致^[4]。

例3 计算 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_3BO_3 ($K_a = 5.8 \times 10^{-10}$) 溶液的 pH ^[1]。

解: 质子条件式改写为下列形式:

$$[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = \frac{K_a c}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (9)$$

$$\sqrt{cK_a} = \sqrt{1.0 \times 10^{-4} \times 5.8 \times 10^{-10}} = 2.4 \times 10^{-7}$$

式(9)中 $[\text{OH}^-]$ 不能忽略, 但右侧分式分母中 $[\text{H}^+]$ 远远大于 K_a , $[\text{H}^+] + K_a \approx [\text{H}^+]$, 式(9)简化为:

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

因此, $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c + K_w}$, 解得 $\text{pH} = 6.58$ 。

采用本文建议的方法, 对 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一氯乙酸($K_a = 1.4 \times 10^{-3}$)溶液的 pH 进行计算, 得到溶液 pH 为 2.51, 与教科书计算数值完全一致^[1]。说明本方法也适用于一元弱酸体系的 pH 计算。

2.2 多元弱碱溶液

例4 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 溶液的 pH , 已知 H_2S 的 $K_{a_1} = 1.3 \times 10^{-7}$, $K_{a_2} = 7.1 \times 10^{-15}$ 。

解: Na_2S 的 $K_{b_1} = 1.41$, $K_{b_2} = 7.7 \times 10^{-8}$ 。

由 $[\text{H}^+] + [\text{HS}^-] + 2[\text{H}_2\text{S}] = [\text{OH}^-]$, 导出:

$$\frac{[\text{OH}^-]K_{b_1}c}{[\text{OH}^-]^2 + [\text{OH}^-]K_{b_1} + K_{b_1}K_{b_2}} + \frac{2K_{b_1}K_{b_2}c}{[\text{OH}^-]^2 + [\text{OH}^-]K_{b_1} + K_{b_1}K_{b_2}} = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (10)$$

计算得 $\sqrt{cK_{b_1}} = 0.38$, $[\text{OH}^-] \approx 0.38 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 结果不合理, 对 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 溶液, 应该有 $[\text{OH}^-] \leq 0.10$, 此情形下按照 $[\text{OH}^-] \approx c$ 来初步估算。

因此, 用 0.10 代替 $[\text{OH}^-]$ 对式(10)各项数值进行初步判断, 式(10)可简化为:

$$\frac{[\text{OH}^-]K_{b_1}c}{[\text{OH}^-]^2 + [\text{OH}^-]K_{b_1}} = [\text{OH}^-]$$

即:

$$\frac{K_{b_1}c}{[\text{OH}^-] + K_{b_1}} = [\text{OH}^-] \quad (11)$$

解方程得到 $[\text{OH}^-] = 0.094$, $\text{pOH} = 1.03$, 溶液 $\text{pH} = 12.97$ 。

该结果与文献计算结果完全一致^[5]。

采用本文建议的方法, 对 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一元弱碱 NaCN ($K_b = 1.6 \times 10^{-5}$) 溶液的 pH 进行计算, 得到 $\text{pH} = 9.52$, 与教科书计算数值也完全一致^[1]。说明本方法对一元弱碱体系 pH 计算同样适用。

3 结 论

本文提出了多元弱酸(或碱)溶液 pH 的计算方法, 具有如下特点:

- 1) 限制条件简单。多项式中每一项 A_n 与数值最大的项 $A_{\max}$ 比较, 如果 $20A_n < A_{\max}$, 则可忽略 A_n 项贡献。
- 2) 步骤清晰易懂。先按照 $\sqrt{cK_{a_1}}$ 估算 $[\text{H}^+]$, 将估算值 $\sqrt{cK_{a_1}}$ (或 c) 代入多项式相关项, 可估算各相关项对多项式的贡献大小, 忽略次要项贡献, 简化计算, 容易掌握。
- 3) 通用性好。新计算方法既适用于一元或多元弱酸溶液, 也适用于一元或多元弱碱溶液。

参 考 文 献

- [1] 武汉大学. 分析化学(上册). 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2009: 119-128.
- [2] 华东理工大学, 四川大学. 分析化学. 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2009: 54-62.
- [3] 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: 55-65.
- [4] 胡其英. 化学通报, 1991, No. 4, 44.
- [5] 潘祖亭, 曾百肇. 定量分析习题精解. 北京: 科学出版社, 2004: 59-60.