

酸碱平衡中酸碱度的计算

陆定安

摘 要

应用质子条件和分布系数处理水溶液中的酸碱平衡,是较严密的处理方法。根据计算结果的相对误差不大于 $\pm 5\%$ 的原则,导出了一些计算简单及复杂酸碱平衡体系中酸碱度的算式,从而在文内提出了为了简化计算需具备的某些必要条件。

用质子条件和分布系数计算酸、碱、两性物质水溶液及缓冲溶液的酸碱度,是较严密的处理方法。我在处理这部分教学内容时,要学生掌握和运用两个基本功和一个原则。两个基本功即质子条件和分布系数;一个原则是指两个或两个以上的数相加、减时,凡小于一数20倍的其他数,均可忽略不计,即计算结果的相对误差不大于 $\pm 5\%$ 。几年来,采用这种方法进行教学,易为学生接受,效果较好。一方面避免学生记公式、套公式的弊病,另一方面培养了学生具体问题作具体分析的教学方法。

一、强酸(碱)溶液的 $[H^+]$ 计算

aM HCl 溶液,其质子条件为:

$$[H^+] = [OH^-] + a = \frac{K_w}{[H^+]} + a$$

$$[H^+]^2 - a[H^+] - K_w = 0$$

$$\text{即} \quad [H^+] = \frac{a + \sqrt{a^2 + 4K_w}}{2} \quad (1)$$

(1) 式为计算强酸溶液 $[H^+]$ 的精确式。

当 $a^2 \geq 20 \times 4K_w$ 时,则 $a^2 + 4K_w \approx a^2$,此时,

$$[H^+] = aM$$

要 $a^2 \geq 20 \times 4K_w$,则 $a \geq 10^{-6}M$ 。即当 $a \geq 10^{-6}M$ 时, $[H^+] = aM$ 。

当 $4K_w \geq 20a^2$ 及 $\sqrt{4K_w} \geq 20a$ 时,则 $a^2 + 4K_w \approx 4K_w$ 及 $\sqrt{4K_w + a^2} \approx \sqrt{4K_w}$,此时,溶液的pH值为7.00。要 $4K_w \geq 20a^2$,且 $\sqrt{4K_w} \geq 20a$,则 $a < 10^{-8}M$ 。即当 $a < 10^{-8}M$ 时,

$$[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}M, \quad pH = 7.00。$$

只有当 $10^{-6}M > a > 10^{-8}M$ 时,需要用(1)式进行计算。

本文于1983年10月6日收到

强碱溶液也以同法处理。

二、一元弱酸(碱)溶液的 $[H^+]$ 计算

cM HA 溶液, 其质子条件为:

$$\begin{aligned} [H^+] &= [OH^-] + [A^-] = [OH^-] + c\delta, \\ &= \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{cK_a}{[H^+] + K_a} \end{aligned}$$

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

(2) 式为计算一元弱酸溶液的 $[H^+]$ 的精确公式。实际上只有在该一元弱酸的 K_a 值不太小, 而 c 值又很小时, 才需要用 (2) 式计算, 而这在分析化学中却没有实际意义。所以可根据具体情况予以简化。

定性地讲, 只要 K_a 值不是太大, c 值不是太小, 则溶液显著呈酸性, 即 $[H^+] \gg [OH^-]$, 则质子条件可简化为:

$$[H^+] = [A^-] = \frac{cK_a}{[H^+] + K_a}$$

当 $[H^+] \gg K_a$ 时 (K_a 不是太大), 则 $[H^+] = \sqrt{K_a c}$

具体地说, 要 $[OH^-] + [A^-] \approx [A^-]$, 则需 $[A^-] \geq 20[OH^-]$, 即

$$\frac{cK_a}{[H^+] + K_a} \geq 20 \frac{K_w}{[H^+]}$$

若 $[H^+] \geq 20K_a$ (只要 K_a 值不是太大, c 值不是太小), 则

$$K_a c \geq 20K_w$$

$$K_a c \geq 2 \times 10^{-13}$$

这就是说, 在一般情况下, 只要 $K_a c \geq 2 \times 10^{-13}$, 即可省略质子条件中的 $[OH^-]$ 项。

当

$$[H^+] = \frac{cK_a}{[H^+] + K_a}$$

要 $[H^+] + K_a \approx [H^+]$, 则需 $[H^+] \geq 20K_a$ (以 $[H^+] = 20K_a$ 计)

$$20K_a = \frac{cK_a}{21K_a}$$

则

$$c/K_a \geq 400$$

这就是说, 在一般情况下, 只要 $c/K_a \geq 400$, 即可省略分布系数计算式分母中的 K_a 项。

这样就会出现下列几种情况:

$$1. \quad K_a c \geq 2 \times 10^{-13}, \quad c/K_a \geq 400$$

$$[H^+] = \frac{cK_a}{[H^+]}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a c} \quad (3)$$

$$2. \quad K_a c \geq 2 \times 10^{-13}, \quad c/K_a < 400$$

$$[H^+] = \frac{cK_a}{[H^+] + K_a}$$

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_a c = 0$$

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

3. $K_a c < 2 \times 10^{-13}$, $c/K_a \geq 400$

则

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

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

4. $K_a c < 2 \times 10^{-13}$, $c/K_a < 400$

则需按(2)式进行计算, 无实际意义。

所以只要根据所给的一元弱酸的分析浓度及其 K_a 值, 就可判断可以舍弃那些项, 从而由质子条件及分布系数可简易地推导出(3)、(4)或(5)式。

一元弱碱溶液也以同法处理。

三、多元酸(碱)溶液的 $[\text{H}^+]$ 计算

在分析化学中, 常见的无机或有机的多元酸(碱), 通常均

$$K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3} \cdots, \text{ 或 } K_{b1} \gg K_{b2} \gg K_{b3} \cdots。$$

所以多元酸(碱)实际上可按一元弱酸(碱)处理。以 K_{a1} 代替 K_a (或以 K_{b1} 代替 K_b) 即可。

四、混合酸(碱)溶液的 $[\text{H}^+]$ 计算

1. 强酸和弱酸的混合酸

$aM \text{ HCl} + cM \text{ HA}$ 溶液, 其质子条件为:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] + a = [\text{OH}^-] + c\delta_1 + a$$

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

(1) 当 $a \geq 20[\text{A}^-]$ 时, 可按强酸溶液处理(见一)。

(2) 当 $[\text{A}^-] \geq 20a$ 时, 可按一元弱酸溶液处理(见二)。

(3) 当 $a \approx [\text{A}^-]$ 时, 两者均需考虑。

若 $a \geq 10^{-6} M$ 或 $K_a c \geq 2 \times 10^{-13}$ 及 $[\text{H}^+] \geq 20K_a$, 则

$$[\text{H}^+] = a + \frac{cK_a}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]^2 - a[\text{H}^+] - cK_a = 0$$

即

$$[\text{H}^+] = \frac{a + \sqrt{a^2 + 4K_a c}}{2} \quad (6)$$

若 $a \geq 10^{-6} M$ 或 $K_a c \geq 2 \times 10^{-13}$, 但 $[\text{H}^+] \approx K_a$, 则

$$[\text{H}^+] = a + \frac{cK_a}{[\text{H}^+] + K_a}$$

$$[\text{H}^+]^2 + (K_a - a)[\text{H}^+] - (a + c)K_a = 0$$

$$[\text{H}^+] = \frac{-(K_a - a) + \sqrt{(K_a - a)^2 + 4K_a(a + c)}}{2} \quad (7)$$

至于如何判断 a 与 $[A^-]$ 的关系, 可以用 $[H^+] = \sqrt{K_a c}$ 及 $[A^-] = c\delta_1$ 先粗略地估算一下。

2. 两种弱酸组成的混合酸

$c_1 M HA + c_2 M HB$ 溶液, 其质子条件为:

$$\begin{aligned} [H^+] &= [OH^-] + [A^-] + [B^-] = [OH^-] + c_1 \delta_1^{HA} + c_2 \delta_1^{HB} \\ &= \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{c_1 K_a^{HA}}{[H^+] + K_a^{HA}} + \frac{c_2 K_a^{HB}}{[H^+] + K_a^{HB}} \end{aligned}$$

(1) 当 $[A^-] \geq 20[B^-]$ 时, 可按一元弱酸 HA 计; 当 $[B^-] \geq 20[A^-]$ 时, 可按一元弱酸 HB 计(见二)。

(2) 当 $[A^-] \approx [B^-]$ 时, 则两者均需考虑。若 $c_1 K_a^{HA} \geq 2 \times 10^{-13}$ 或 $c_2 K_a^{HB} \geq 2 \times 10^{-13}$ 以及 $[H^+] \geq 20K_a^{HA}$, $[H^+] \geq 20K_a^{HB}$,

则

$$\begin{aligned} [H^+] &= \frac{c_1 K_a^{HA}}{[H^+]} + \frac{c_2 K_a^{HB}}{[H^+]} \\ [H^+] &= \sqrt{c_1 K_a^{HA} + c_2 K_a^{HB}} \end{aligned} \quad (8)$$

否则, 按 20 倍的原则, 决定取舍后, 导出有关的计算式。

关于 $[A^-]$ 及 $[B^-]$ 的初步判断, 如上所述。

混合碱溶液也以同法处理。

五、两性物质溶液的 $[H^+]$ 计算

1. $c M NH_4 Ac$ 溶液, 其质子条件为:

$$\begin{aligned} [H^+] + [HAc] &= [OH^-] + [NH_3] \\ [H^+] + \frac{c[H^+]}{[H^+] + K_a} &= \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{cK'_a}{[H^+] + K'_a} \end{aligned}$$

K_a 及 K'_a 分别为 HAc 及 NH_4^+ 的离解常数。由于 NH_4^+ 的 K'_a 值与 Ac^- 的 K_b 值相同, 所以溶液的 $pH \approx 7$ 。质子条件中的 $[H^+]$ 及 $[OH^-]$ 项都须保留。而 HA_c 的 K_a 值远大于溶液中的 $[H^+]$, 溶液中的 $[H^+]$ 却远大于 NH_4^+ 的 K'_a 值, 所以

$$[H^+] + \frac{c[H^+]}{K_a} = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{cK'_a}{[H^+]}$$

即

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a(K_w + K'_a c)}{K_a + c}} \quad (9)$$

按 20 倍的原则, 对 $NH_4 Ac$ 而言, 只要 $c \geq 5 \times 10^{-4} M$, 则 (9) 式还可简化为:

$$[H^+] = \sqrt{K_a K'_a} \quad (10)$$

2. $c M NaHCO_3$ 溶液, 其质子条件为:

$$\begin{aligned} [H^+] + [H_2CO_3] &= [OH^-] + [CO_3^{2-}] \\ [H^+] + \frac{c[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2} &= \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{cK_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2} \end{aligned}$$

因为是 $NaHCO_3$ 溶液,

$$c = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \approx [HCO_3^-]$$

所以

$$[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2 \approx K_1[H^+]$$

则
$$[\text{H}^+] + \frac{c[\text{H}^+]}{K_1} = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{cK_2}{[\text{H}^+]}$$

即
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1(K_w + K_2c)}{K_1 + c}} \quad (11)$$

按照 20 倍的原则, 对 NaHCO_3 而言, 只要 $c \geq 5 \times 10^{-3} M$, (11) 式还可简化为:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2} \quad (12)$$

若 $5 \times 10^{-3} M > c > 8 \times 10^{-4} M$, 则 (11) 式只能简化为:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1(K_w + K_2c)}{c}} \quad (13)$$

六、缓冲溶液的 $[\text{H}^+]$ 计算

$c_1 M \text{HA}$ 和 $c_2 M \text{NaA}$ 组成的缓冲溶液。

以 HA 和 H_2O 作为质子参考水平, 则其质子条件为:

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

因 $[\text{A}^-] = c_2 + [\text{A}^-]'$

故
$$[\text{A}^-] = c_2 + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad (14)$$

以 A^- 和 H_2O 作为质子参考水平, 则其质子条件为:

$$[\text{H}^+] + [\text{HA}]' = [\text{OH}^-]$$

因 $[\text{HA}] = c_1 + [\text{HA}]'$

故
$$[\text{HA}] = c_1 - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \quad (15)$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = K_a \frac{c_1 - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{c_2 + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} \quad (16)$$

1. 若 $[\text{H}^+] \geq 20[\text{OH}^-]$, 即在酸性范围内, $\text{pH} < 6.3$, (16) 式可简化为:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_1 - [\text{H}^+]}{c_2 + [\text{H}^+]} \quad (17)$$

2. 若 $[\text{OH}^-] \geq 20[\text{H}^+]$, 即在碱性范围内, $\text{pH} > 7.7$, (16) 式可简化为:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_1 + [\text{OH}^-]}{c_2 - [\text{OH}^-]} \quad (18)$$

3. 若 c_1 和 c_2 值均较大, 它们均较 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$ 大 20 倍, 则

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_1}{c_2} \quad (19)$$

4. 若如上所述, 且 $c_1 = c_2$, 则

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

七、几点说明

1. 用本法进行教学时, 应采用华中师范学院等三校编“分析化学”或武汉大学等五校编“分析化学”教材。讲授四学时。

2. 本文只简要地介绍教学方法, 在讲授时需增加一些示例, 以帮助学生加深理解。但

所选用的示例，既要学生在学习大一化学的基础上有所深化和提高，但又不宜选用偏难、偏繁的不属于分析化学基础课学习的内容。

3. 比较复杂的两性物质，如 NH_4HCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 等的水溶液，涉及的酸碱平衡较多。若需了解，可参考复旦大学陶增宁同志编的“分析化学”教材，采用“主要平衡法”的处理方法为佳。

本文在整理时，承任惠玲、华敏达及分析化学教研室的其他同志提供有益的建议，特此誌谢。

参 考 文 献

- [1] J. Inczedy, D. Sc., "Analytical Applications of Complex Equilibria"
- [2] I. M. Kolthoff, et. al., "Quantitative Chemical Analysis" (4th ed.)
- [3] H. A. Laitinen, W. E. Harris, "Chemical Analysis" (2nd ed.)

Calculation of the Concentration of Hydrogen Ion or Hydroxyl Ion in the Acid-base Equilibrium

Lu Dingan

Abstract

It is a rigorous method to use the proton condition and distribution coefficient to treat the acid-base equilibrium in aqueous solution. In this paper some points which can make calculations easier are described.

An approximate treatment is based on the principle that the relative error of calculation is less than $\pm 5\%$. Moreover it is very easy to obtain some equations which can be used to calculate the concentration of hydrogen ion or hydroxyl ion in single or multiple acid-base systems.