

一种由酸效应系数计算 pH 值的简便方法

李可群^①

(上海市真北路 2960 弄 26 号 602 室 上海市 200333)

摘 要 利用数学不等式关系推导出一种新的由酸效应系数计算 pH 时非线性部分的修正方法。本法无需进行指数和对数运算,方法简便,计算结果令人满意。

关键词 酸效应系数, pH。

中图分类号: O 652

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2009)02-0437-04

1 引言

由酸效应系数计算 pH 值是分析化学中的一个重要问题。如配位滴定等都需要选择合适的溶液 pH 值使配合物有足够的稳定性从而达到分析目的,而合适的 pH 值的下限可通过弱酸配体的酸效应系数求出。

弱酸配体的酸效应系数可以表达为

$$\alpha_{(H)} = 1 + \beta_1 [H] + \beta_2 [H]^2 + \cdots + \beta_m [H]^m \quad (1)$$

式(1)中 β_1 、 β_2 、 $\cdots$ 、 β_m 分别为弱酸配体的各级累积加质子常数。因此直接由式(1)求 pH 值需求解高次方程,较为繁琐。根据文献[1],弱酸体系可采用下列一组直线方程来逼近 $\lg \alpha_{(H)}$ 与 pH 关系曲线

$$\begin{aligned} \text{pH} > \lg K_1 & \quad \lg \alpha_{(H)} = 0 \\ \lg K_1 > \text{pH} > \lg K_2 & \quad \lg \alpha_{(H)} = -\text{pH} + \lg \beta_1 \\ & \quad \cdots \cdots \\ \lg K_i > \text{pH} > \lg K_{i+1} & \quad \lg \alpha_{(H)} = -i\text{pH} + \lg \beta_i \\ & \quad \cdots \cdots \\ \lg K_{m-1} > \text{pH} > \lg K_m & \quad \lg \alpha_{(H)} = -(m-1)\text{pH} + \lg \beta_{m-1} \\ \lg K_m > \text{pH} & \quad \lg \alpha_{(H)} = -m\text{pH} + \lg \beta_m \end{aligned} \quad (2)$$

式(2)中, $\lg K_1$ 、 $\lg K_2$ 、 $\cdots$ 、 $\lg K_m$ 分别为弱酸配体的各级加质子常数的对数值。当 pH 值接近各级加质子常数对数值时,曲线偏离直线方程,文献[1]通过增加附加项来进行修正,取得满意结果。不过,使用该法来修正计算出的 pH 值时,需经过数次指数和对数运算,甚至迭代运算。为了进一步简化计算,本文利用数学不等式关系,提出更为简便的修正方法,计算结果令人满意。

① 联系人,电话: (021) 52848696; E-mail: likequn@hotmail.com

作者简介: 李可群(1968—),男,长沙市人,硕士,主要从事配位化学工作。

收稿日期: 2008-11-27; 接受日期: 2008-12-15

2 公式的推导

2.1 直线公式的误差估计

我们以式(2)中

$$\lg K_i > \text{pH} > \lg K_{i+1} \quad \lg \alpha = -i\text{pH} + \lg \beta_i \quad (3)$$

为例来估算直线公式的计算误差。由式(1)酸效应系数表达式有

$$\alpha_{(H)} = \beta_i [H]^i \left(1 + \frac{1}{K_i [H]} + \frac{1}{K_i K_{i+1} [H]^2} + \cdots + \frac{1}{K_i K_{i+1} \cdots K_m [H]^{m-i}} + K_{i+1} [H] + K_{i+1} K_{i+2} [H]^2 + \cdots + K_{i+1} K_{i+2} \cdots K_m [H]^{m-i} \right) \quad (4)$$

不难推出当 $\lg K_i > \text{pH} > \lg K_{i+1}$ 时, $\frac{1}{K_{i+1}} > [H] > \frac{1}{K_i}$, 溶液中以酸根 H_L 占优势, 式(4)右边括号内除 1 一项外, 其他各项均小于 1, 有 $\alpha_{(H)} < (m+1)\beta_i [H]^i$, 即

$$\lg \alpha_{(H)} < -i\text{pH} + \lg \beta_i + \lg(m+1) \quad (5)$$

由式(3)和式(5)可以看出, 直线公式在该 pH 值区段的计算误差均小于 $\lg(m+1)$ 。由于各级加质子常数一般是逐级减小且许多弱酸配体各级加质子常数对数值相差较大, 因此直线公式的计算误差会更小。

故当对 pH 值计算结果的精度要求不高时, 可直接使用公式(2), 如文献[2]。当对 pH 值计算结果的精度要求较高时, 我们可对直线公式进行修正。

下文我们分别给出考虑两级或三级酸根时的修正公式。

2.2 公式的修正方法

2.2.1 仅考虑两种酸根时

2.2.1.1 修正公式

当仅考虑两级酸根时, 式(1)可简写为下式并由数学不等式有

$$\begin{aligned} \alpha_{(H)} &= \beta_{i-1} [H]^{i-1} + \beta_i [H]^i \\ &\geq \beta_i [H]^i \frac{2}{\sqrt{K_i [H]}} \end{aligned} \quad (6)$$

当 $\beta_{i-1} [H]^{i-1} = \beta_i [H]^i$ 时, 式(6)取等号; 当 pH 值与 $\lg K_i$ 接近时, 两种酸根浓度相近, 因此式(6)可近似取等号并两边取对数, 有

$$\lg \alpha_{(H)} = -\left(i - \frac{1}{2}\right)\text{pH} + \lg \beta_i + \lg 2 - \frac{1}{2} \lg K_i \quad (7)$$

式(7)即为此情形时的修正公式。

2.2.1.2 公式的使用条件

由式(3)至式(7)可以看出, 直线公式和本文的修正公式对于式(1)均显负偏差, 即计算出酸效应系数值均小于式(1)计算值, 因此需修正公式的计算值大于直线公式的计算值才能达到修正效果。

$$-\left(i - \frac{1}{2}\right)\text{pH} + \lg \beta_i + \lg 2 - \frac{1}{2} \lg K_i > -i\text{pH} + \lg \beta_i \quad (8)$$

即

$$\text{pH} > \lg K_i - 0.6 \quad (9)$$

由式(9)可以看出, 应在 $\lg K_i - 0.6 < \text{pH} < \lg K_i$ 范围内使用修正公式, 超过该范围则应使用直

线公式。同样地,在 $\text{pH} > \lg K_i$ 范围使用该修正公式,应满足

$$\text{pH} < \lg K_i + 0.6 \quad (10)$$

由式(9)和式(10)可以看出,使用式(7)修正公式的条件是 pH 在 $\lg K_i \pm 0.6$ 范围内。

2.2.2 仅考虑三种酸根时

同样地,当仅考虑三种酸根且它们浓度相近时,有

$$\begin{aligned} \alpha_{(\text{H})} &= \beta_{i-1}[\text{H}]^{i-1} + \beta_i[\text{H}]^i + \beta_{i+1}[\text{H}]^{i+1} \\ &\approx \beta_i[\text{H}]^i \sqrt[3]{K_{i+1}/K_i} \end{aligned} \quad (11)$$

将式(11)两边取对数可得修正公式

$$\lg \alpha_{(\text{H})} = -i\text{pH} + \lg \beta_i + \lg 3 + (\lg K_{i+1} - \lg K_i)/3 \quad (12)$$

按照2.2.1.2类似的方法,可以推导出式(12)的使用条件是

$$\lg K_i - \lg K_{i+1} < 1.43 \quad (13)$$

即两级加质子常数的对数值相差不大于1.43。

3 公式的使用

3.1 公式的选择

由于式(2)为一组公式,我们使用类似文献[2]的试探法来选择所需的计算公式,即将

$\lg \alpha_{(\text{H})} = -m\text{pH} + \lg \beta_m$ 改写为

$$\lg \alpha_{(\text{H})} = (\lg K_1 - \lg K_2) + 2(\lg K_2 - \lg K_3) + \cdots + i(\lg K_i - \lg K_{i+1}) + \cdots + m(\lg K_m - \text{pH}) \quad (14)$$

然后将 $\lg \alpha_{(\text{H})}$ 依次减去式(14)中右边各项,直至余数小于要减的下一项 $i(\lg K_i - \lg K_{i+1})$,这就确定了 $\lg K_i > \text{pH} > \lg K_{i+1}$,从而可以找出对应的直线计算公式。

若确定的 pH 值范围满足 $\lg K_i - \lg K_{i+1} < 1.43$,可使用三种酸根,即式(12)修正公式;否则使用两种酸根,即式(7)修正公式。

特别地,当时 $\lg \alpha_{(\text{H})} \leq 1$,自由配体的影响不能忽略,则需使用修正公式

$$\lg(\alpha_{(\text{H})} - 1) = -\text{pH} + \lg \beta_1 \quad (15)$$

3.2 应用举例

本文以常见配体的EDTA为例来说明公式的使用方法。例如我们求酸效应系数对数值为4.06对应的 pH 值。因EDTA的各级加质子常数对数值分别为10.26、6.16、2.67、2.0、1.6和0.9,有

$$\lg \alpha_{(\text{H})} < \lg K_1 - \lg K_2 \quad (16)$$

故应选用直线公式: $\lg \alpha_{(\text{H})} = -\text{pH} + \lg \beta_1$,可计算出 pH 值为6.20;由于 $\lg K_1 - \lg K_2 = 4.1 > 1.43$,且 $\text{pH} < \lg K_2 + 0.6$,故应选用式(7)修正公式可得修正后的 pH 值为6.39,和表1中 $\text{pH} = 6.40$ 很相近。

表1 不同酸效应系数对应的 pH 值

酸效应系数 对数值	原表中 pH 值	本文 pH 计算值	酸效应系数 对数值	原表中 pH 值	本文 pH 计算值	酸效应系数 对数值	原表中 pH 值	本文 pH 计算值
23.64	0.00	0.00	9.70	3.40	3.36	3.55	6.80	6.71
21.32	0.40	0.39*	8.85	3.80	3.78	3.32	7.00	6.94
19.08	0.80	0.79*	8.44	4.00	3.99	2.78	7.50	7.48
18.01	1.00	0.99*	7.64	4.40	4.39	2.27	8.00	7.99
16.02	1.40	1.38*	6.84	4.80	4.79	1.77	8.50	8.49
14.27	1.80	1.79*	6.45	5.00	4.99	1.28	9.00	8.98
13.51	2.00	1.98*	5.69	5.40	5.37	0.83	9.50	9.50*
12.19	2.40	2.38*	4.98	5.80	5.78*	0.45	10.00	10.00*
11.09	2.80	2.79*	4.65	6.00	6.00*	0.07	11.00	11.00*
10.60	3.00	2.98*	4.06	6.40	6.39*			

注:带*数据为修正公式计算值。

表1为根据文献[3]EDTA酸效应系数表计算出的 pH 值,可以看出与原表 pH 值均很相近,表

明本文方法的计算结果可以满足分析要求。

参考文献

- [1] 孟凡昌, 尹权, 徐三伦 计算副反应系数的新方法[J]. 分析化学, 1989, 17(2): 143—145
- [2] 孟凡昌, 罗登柏 络合滴定中由副反应系数计算 pH 值的新方法[J]. 分析化学, 1990, 18(1): 46—48
- [3] 华东理工大学分析化学教研组, 成都科技大学分析化学教研组编 分析化学[M]. 第 4 版 北京: 高等教育出版社, 1995

A New Method For Calculating pH From Acidic Effect Coefficient

LI Ke-Qun

(Room 602, No. 26, Lane 2960, Zhenbeilu, Shanghai 200333, P. R. China)

Abstract A new method for calculating pH from acidic effect coefficient at its nonlinear section was presented in this paper by mathematical inequality expressions. This new method avoids exponential and logarithmic operations, and its results meet analytical requirement.

Key words Acidic Effect Coefficient, pH.

廉价光谱分析资料讯息

1. 《光电光谱分析》, 周开亿主编, 4 册, 16 开, 1236 页, 《光谱实验室》编辑部增刊, 每套 110 元。
2. 《数理统计在化学、光谱分析中的应用》, 纳利莫夫著, 余生等译, 《光谱实验室》编辑部编, 16 开, 396 页, 每册 10 元。
3. 《空心阴极放电及其应用》, 周开亿主编, 《真空科学与技术》杂志社出版, 32 开, 798 页, 上下册, 每套 10 元。
4. 《邮票上的光谱学和化学史》, 周开亿等编, 《科学出版社》1991 年出版, 16 开, 158 页, 附有 67 个国家和地区的彩色邮票(复印件, 下同)176 枚, 每册 10 元。
5. 《邮票上的化学、光学和光谱学史》, 周开亿主编, 《光谱实验室》2006 年第 1 期彩色抽印本(收藏本), 16 开, 64 页, 附有 77 个国家和地区的彩色邮票 314 枚, 每册 30 元。
6. 《邮票上的科学家——佼佼者之路》, 周开亿主编, 《光谱实验室》2007 年第 1 期彩色抽印本(珍藏本), 16 开, 196 页, 附有 91 个国家和地区的彩色邮票 533 枚, 每册 70 元。
7. 《邮票上的杰出科学家》, 周开亿主编, 《光谱实验室》2008 年第 1 期彩色抽印本(珍藏本), 16 开, 240 页, 附有 104 个国家和地区的彩色邮票 515 枚, 每册 90 元。
8. 爱国主义学习基地 刊上《陆达纪念馆》和刊上《卢嘉锡纪念馆》, 周开亿主编, 《光谱实验室》2009 年第 1 期彩色抽印本(珍藏本), 16 开, 116 页, 附有彩色照片 59 张, 每册 40 元。

以上各书售价中均含普通印刷品邮费。

联系地址: 北京市 81 信箱 66 分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林, 邮编: 100095。

过期《光谱实验室》期刊免费赠送启事

本部尚有一些过期(2007 及以前)的期刊, 凡同行中有需要者均可免费赠送, 但邮费(含包扎费和人工费)自付, 每 6 本(不同期)为 1 个单元, 约重 2.0—2.5 kg, 收费(可用邮票支付)15 元。

有意者请来信告知收件人姓名及详细地址, 同时将邮票放在信封中挂号寄来。

联系地址: 北京市 81 信箱 66 分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林, 邮编: 100095。

《光谱实验室》编辑部