

平衡体系 pH 值计算

郑 向 敏

(应用化学系)

摘 要

本文根据弱酸(碱)平衡体系中质子条件式和弱酸(碱)的分布系数,考虑溶剂水本身质子自递过程产生的影响,导出一个精确计算弱酸(碱)平衡体系 pH 值的通用公式.应用 PAD 编程技术,利用计算机对此通用公式进行数值解,可供精确计算各种不同弱酸(碱)平衡体系的 pH 值.

关键词 弱酸,弱碱,平衡体系,pH值,问题分析图(PAD),编程技术

一、前 言

弱酸(碱)平衡体系是分析化学中经常碰到的一个复杂体系.溶剂水本身产生的质子自递反应,使得在精确计算弱酸(碱)平衡体系的 pH 值时,遇到必须处理高次方程的问题而造成计算的复杂性.因此,不少人^[1,2]在处理平衡体系 pH 值时,采用在允许误差范围内,根据弱酸(碱)的浓度及其离解常数的大小情况而忽略水的自传质过程,进行近似计算.这种方法虽然具有计算简便等优点,但却有一定的精度限制.姜卫民等人^[3],根据弱酸离解平衡式和体系电荷平衡条件式以及体系中各型体的分布系数,导出一个 pH 值的精确计算统一公式:

$$[\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \sum_{i=1}^N C_i \sum_{j=0}^{n_j} (m_j - i) \delta_{ij} = 0 \quad (1)$$

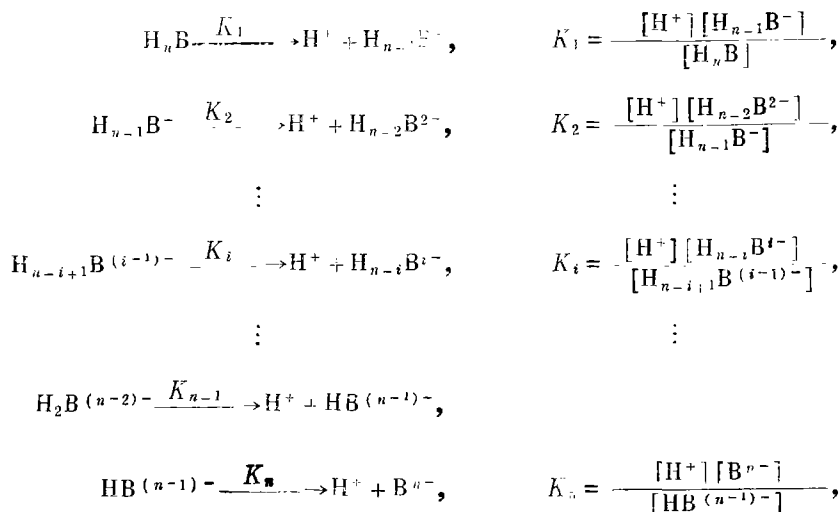
方程(1)虽然对各种酸碱平衡体系具有普遍性,但进行计算时由于要考虑体系中各型体的分布系数 δ_{ij} ,则必造成处理过程的复杂化,对于多元弱酸(碱)的平衡体系尤为如此.

本文根据弱酸(碱)平衡体系中质子条件式和弱酸(碱)的分布系数,导出一个适用于手工计算或计算机进行数值计算弱酸(碱)平衡体系 pH 值的通用精确公式.并采用 PAD 编程技术,利用计算机进行数值解.

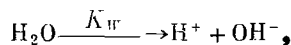
来文1988年5月17日收到.

二、精确公式普遍式

考虑到 n 元弱酸 H_nB , 其离解平衡为



水的自递过程



平衡体系中质子条件式为

$$\begin{aligned}
 [H^+] &= [H_{n-1}B^-] + 2[H_{n-2}B^{2-}] + \cdots + i[H_{n-i}B^{i-}] + \cdots \\
 &\quad + (n-1)[HB^{(n-1)-}] + n[B^{n-}] + [OH^-],
 \end{aligned} \quad (2)$$

分别将 $K_1, K_2, \cdots, K_i, \cdots, K_n$ 代入式 (2) 后整理可得

$$[H^+]^{n+1} = [H_nB] \cdot \sum_{i=1}^n i \prod_{j=1}^i K_j [H^+]^{n-i} + K_w [H^+]^{n-1}. \quad (3)$$

弱酸 H_nB 的分布系数为

$$\delta_{H_nB} = \frac{[H_nB]}{[H_nB] + [H_{n-1}B^-] + [H_{n-2}B^{2-}] + \cdots + [H_{n-i}B^{i-}] + \cdots + [HB^{(n-1)-}] + [B^{n-}]},$$

上式等号右边分子分母同除以 $[H_{n-1}B^-]$ 后将 K_1, K_2, \cdots, K_n 分别代入整理可得

$$\delta_{H_nB} = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + \sum_{i=1}^n \prod_{j=1}^i K_j [H^+]^{n-i}}. \quad (4)$$

考虑到

$$[H_nB] = C_0 \delta_{H_nB}, \quad (5)$$

将式 (4)、(5) 代入式 (3), 整理可得

$$[H^+] = \left(K_w + \frac{C_0 \cdot [H^+] \sum_{i=1}^n i \prod_{j=1}^i K_j [H^+]^{n-i}}{\sum_{i=1}^n \prod_{j=1}^i K_j [H^+]^{n-i}} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

令 $y = [\text{H}^+]$, 则上式可写成

$$y = \left(K_w + \frac{C_0 \cdot y \cdot \sum_{i=1}^n i \cdot \prod_{j=1}^i K_j \cdot y^{n-i}}{y^n + \sum_{i=1}^n \prod_{j=1}^i K_j y^{n-i}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (7)$$

方程 (7) 即为精确计算弱酸 (碱) 平衡体系氢离子 (或氢氧根离子) 浓度的通用公式, 它对任何弱酸 (碱) 平衡体系具有普遍性。

对于一元弱酸, $n=1$, $K=K_a$, 由方程 (7) 可导出

$$[\text{H}^+] = \left(K_w + \frac{C_0 [\text{H}^+] \cdot K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

对于二元弱碱, $n=2$, $K=K_b$, 由方程 (7) 可导出

$$[\text{OH}^-] = \left(K_w + \frac{C_0 [\text{OH}^-] (K_{b,1} [\text{OH}^-] + 2K_{b,1} \cdot K_{b,2})}{[\text{OH}^-]^2 + K_{b,1} [\text{OH}^-] + K_{b,1} \cdot K_{b,2}} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

方程 (7) 形式简单, 在所有浓度范围内方程的收敛速度很快, 便于利用手工或计算机进行计算。

三、应用PAD编程技术编程

利用计算机进行高次方程数值解的方法已为众人所熟悉。本文利用目前最新的一种软件设计表现法^[1]——问题分析图 (Problem analysis diagram, 简称PAD) 进行程序设计, 编制了一个适用于不同浓度 (10^{-10} — 10^{-8} mol/l) 范围内各种弱酸 (碱) 平衡体系 pH 值计算的 PAD (图 1)。在 PAD 系统支持下, 利用 IBM-PC/XT 微型机对方程 (7) 进行数值解。PAD 是一种二维树型结构的软件设计表现法, 是一种可视的逻辑树图。借助 PAD 进行结构化程序设计, 能简洁地表现程序逻辑, 大大提高程序设计、制造、检查和编辑效率, 并使程序易读、易记。PAD 的另一优点是在 PAD 系统支持下, 只要向计算机键入 PAD, 计算机就可自动编制出相应的程序并运算该程序, 从而可减少非计算机专业人员在程序编辑中所遇到的许多麻烦。

根据通用公式 (7) 的方程形式, 可以方便地采用逐次代换法进行数值解。

方程 (7) 的函数形式为

$$y = f(y),$$

若给出一个适当的估计值 y^* , 作为第一个 y 值代入方程 (7) 的 $f(y)$ 中, 则可求出第二个 y 值

$$y = f(y^*),$$

如果所得出的 y 值与 y^* 不满足所指定的允许误差 ε , 使得

$$\left| \frac{y - y^*}{y^*} \right| \leq \varepsilon, \quad (8)$$

则将 y 值作为下一个估计值 y^* 而重复上述计算, 直到满足式 (8) 的收敛标准时所给出的 y

值就是方程(7)的解。

考虑到一般弱酸(碱)平衡体系在其酸(碱)强度极弱($K_1 < 10^{-8}$)或其浓度极稀($C_0 < 10^{-4} \text{ mol/l}$)时,平衡体系中的氢离子浓度 $[H^+]$ (或氢氧根离子浓度 $[OH^-]$)一般小于 $10^{-4} \text{ mol/l}^{[1]}$ (表1)。因此,对于 $C_0 \leq 10^{-4} \text{ mol/l}$ 或 $K_1 \leq 10^{-8}$ 的极稀极弱酸(碱)平衡体系,则采用 $|y - y^*| \leq \epsilon$ 的收敛标准以避免分母为零。

采用逐次代换法解高次方程时,第一个估计值 y^* 的选取将决定运算的次数和收敛速度。在本文的程序设计中,为了使所编制的程序适用于各种弱酸(碱)平衡体系在较大浓度范围的pH值计算,对于第一个估计值 y^* ,则根据弱酸(碱)的浓度不同选取不同的 y^* 值。当 $C_0 \leq 10^{-4} \text{ mol/l}$ 时,取 $y^* = 10^{-6}$ 作为第一个估计值。当 $C_0 > 10^{-4} \text{ mol/l}$ 时,取 $y^* = 10^{-3}$ 作为第一个估计值。采用这种方法,以方程(7)为数学模型而编制的PAD,在计算不同浓度下各种不同弱酸(碱)平衡体系的pH值时,计算次数在10次以下(最多不超过13次)就可达到0.001 pH的计算精度(即误差 $\leq 0.1\%$)。以方程(7)为数学模型而编制的适用于不同浓度范围下各种弱酸(碱)平衡体系pH值计算的PAD如图1所示。

由图1可见,采用PAD编程技术进行编程,程序逻辑简洁透明。在PAD系统支持下,向IBM-PC/XT微型机键入图1的PAD,计算机则自动编制出程序及运算程序而求出所需结果。

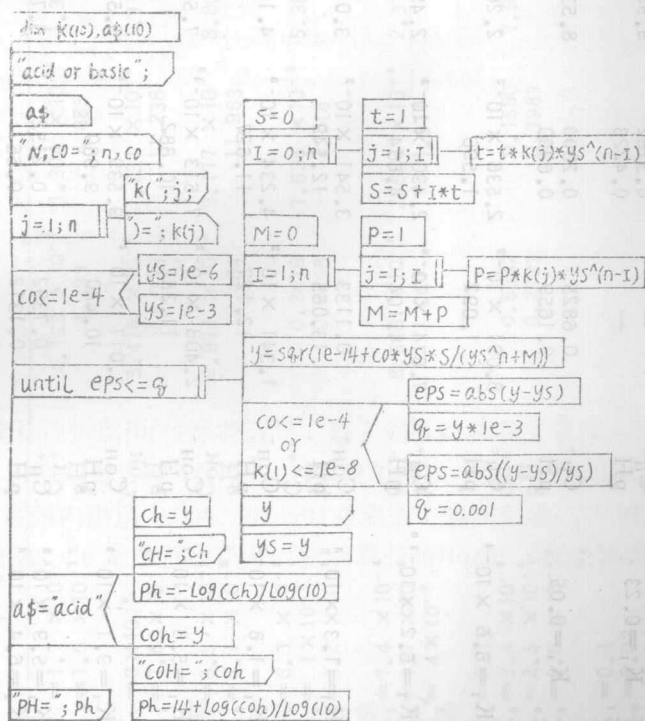


表 1 一些常见、典型的弱酸(碱)溶液的pH值计算结果

酸或碱	离解常数K	C和 PH	$C_0^*(\text{mol/l})$				
			10	1.0	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}
三氯乙酸	$K_1=0.23$	C_{H^+} pH	—	0.3782 0.4223	9.592×10^{-3} 2.018	9.99×10^{-6} 4.000	1.009×10^{-6} 5.996
二氯乙酸	$K_1=0.05$	C_{H^+} pH	0.6825 0.1659	0.2000 0.6990	8.537×10^{-3} 2.069	9.975×10^{-6} 4.001	1.008×10^{-6} 5.996
氢氟酸	$K_1=6.6 \times 10^{-4}$	C_{H^+} pH	8.091×10^{-2} 1.092	2.536×10^{-2} 1.596	2.260×10^{-3} 2.646	8.815×10^{-6} .4055	1.008×10^{-6} .5997
氢氰酸	$K_1=6.2 \times 10^{-10}$	C_{H^+} pH	7.874×10^{-8} 4.104	2.490×10^{-5} 4.604	2.492×10^{-6} 5.604	2.681×10^{-7} 6.572	1.030×10^{-7} 6.987
二乙胺	$K_1=1.3 \times 10^{-3}$	C_{OH^-} pH	0.1133 13.055	3.541×10^{-2} 12.549	3.013×10^{-3} 11.479	9.325×10^{-6} 9.969	1.009×10^{-6} 8.004
氨水	$K_1=1.8 \times 10^{-5}$	C_{OH^-} pH	1.341×10^{-2} 12.127	4.234×10^{-3} 11.627	4.154×10^{-4} 10.618	3.437×10^{-6} 9.536	9.602×10^{-7} 7.982
三乙醇胺	$K_1=5.8 \times 10^{-7}$	C_{OH^-} pH	2.408×10^{-3} 11.382	7.613×10^{-4} 10.882	7.587×10^{-5} 9.860	7.332×10^{-6} 8.865	5.376×10^{-7} 7.730
羟氨	$K_1=3.1 \times 10^{-9}$	C_{OH^-} pH	3.017×10^{-4} 10.480	9.539×10^{-5} 9.980	9.535×10^{-6} 8.979	9.547×10^{-7} 7.980	1.361×10^{-7} 7.134
草酸	$K_1=5.9 \times 10^{-2}$ $K_2=6.4 \times 10^{-5}$	C_{H^+} pH	0.7392 0.1312	0.2152 0.667	8.771×10^{-3} 2.057	1.323×10^{-4} 3.878	1.974×10^{-6} 5.705
d-酒石酸	$K_1=9.1 \times 10^{-4}$ $K_2=4.3 \times 10^{-5}$	C_{H^+} pH	3.493×10^{-2} 1.022	2.976×10^{-2} 1.526	2.638×10^{-3} 2.579	1.161×10^{-4} 3.935	1.960×10^{-6} 5.708
邻-苯二甲酸	$K_1=1.1 \times 10^{-3}$ $K_2=3.9 \times 10^{-6}$	C_{H^+} pH	0.1043 0.9816	3.262×10^{-2} 1.486	2.876×10^{-3} 2.550	9.582×10^{-6} 4.019	1.700×10^{-6} 5.770

表 1 (续)

酸或碱	离解常数 K	C_0^* (mol/l)					
		10	1.0	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-8}
偏硅酸	$K_1 = 1.7 \times 10^{-10}$	C_{H^+} pH	1.304×10^{-5}	1.308×10^{-8}	1.643×10^{-7}	1.008×10^{-7}	1.008×10^{-7}
	$K_2 = 1.6 \times 10^{-12}$						
联氨	$K_1 = 3 \times 10^{-6}$	C_{OH^-} pH	1.731×10^{-3}	1.717×10^{-4}	1.589×10^{-6}	8.018×10^{-7}	1.050×10^{-7}
	$K_2 = 7.6 \times 10^{-15}$						
乙二胺	$K_1 = 8.5 \times 10^{-5}$	C_{OH^-} pH	9.177×10^{-3}	8.805×10^{-4}	5.968×10^{-5}	1.059×10^{-6}	1.072×10^{-7}
	$K_2 = 7.1 \times 10^{-8}$						
砷酸	$K_1 = 6.3 \times 10^{-3}$	C_{H^+} pH	7.628×10^{-2}	5.388×10^{-3}	9.837×10^{-3}	1.009×10^{-6}	1.051×10^{-7}
	$K_2 = 1 \times 10^{-7}$						
柠檬酸	$K_1 = 7.4 \times 10^{-4}$	C_{H^+} pH	2.684×10^{-2}	2.375×10^{-3}	8.933×10^{-3}	2.179×10^{-6}	1.161×10^{-7}
	$K_2 = 1.7 \times 10^{-6}$						
焦磷酸	$K_1 = 0.03$	C_{H^+} pH	0.5342	7.908×10^{-3}	9.958×10^{-5}	1.517×10^{-6}	1.219×10^{-7}
	$K_2 = 3.4 \times 10^{-3}$						
乙二胺四乙酸	$K_1 = 0.1$	C_{H^+} pH	0.9779	9.157×10^{-3}	1.011×10^{-4}	5.995×10^{-6}	1.344×10^{-7}
	$K_2 = 0.03$						

* C_0 值是假定的, 因此只取 $10, 1, 10^{-2}, \dots, 10^{-8}$ 简单形式。

焦磷酸

```
run
acid or basic? acid
N, CO=? 4, 1
K(1)=? 3e-2
K(2)=? 4.4e-3
K(3)=? 2.5e-7
K(4)=? 5.6e-10
3.110862E-02
.1235932
.1554479
.1586773
.1589414
.1589626
CH=.1589626
PH=.798705
OK
```

```
run
acid or basic? acid
N, CO=? 4, 1e-8
K(1)=? 3e-2
K(2)=? 4.4e-3
K(3)=? 2.5e-7
K(4)=? 6.5e-10
1.802966E-07
1.310263E-07
1.234047E-07
1.22174E-07
1.219739E-07
1.219414E-07
CH=1.219414E-07
PH=6.91385
OK
```

联氨

```
run
acid or basic? basic
N, CO=? 2, 1e-2
K(1)=? 3e-6
K(2)=? 7.6e-15
1.729459E-04
1.717221E-04
1.717117E-04
COH=1.7117E-04
PH=10.2348
OK
```

```
run
acid or basic? basic
N, CO=? 2, 1e-8
K(1)=? 3e-6
K(2)=? 7.6e-15
1.322876E-07
1.061462E-07
1.050009E-07
1.0495E-07
COH=1.0495E-07
PH=7.020983
OK
```

利用上述方法对一些常见的典型弱酸(碱)平衡体系的pH值进行计算,结果列于表1。由表1结果可见,以通用公式(7)为数学模型,应用PAD编程技术所编制的PAD,对第一离解常数 K_1 在 $0.1-10^{-10}$,弱酸(碱)浓度在 $10-10^{-8}$ mol/l范围内的各种弱酸(碱)平衡体系pH值的计算,均可达到0.001pH的计算精度。利用方程(7),采用人工计算也可达到此精度。

参 考 文 献

- [1] 武汉大学等校编,分析化学,人民教育出版社,(1979)。
- [2] 容虞新,化学通报,8(1986),45。
- [3] 姜卫民等,化学通报,8(1985),34。
- [4] Zheng Xiangmin(Zheng Xianmin), *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 29, 2(1989), 60。

The pH Calculation of Equilibrium System

Zheng Xiangmin

Abstract

This paper derives an universal equation for calculating the pH value of a weak acid and weak base equilibrium system. This equation is based on the proton condition equation and distribution coefficient in a weak acid and weak base equilibrium system, with the influence of protonolysis of solvent water under consideration. A numerical solution on the equation is undertaken by using PAD programming technique so as to calculate accurately the pH values of weak acid and weak base equilibrium systems.

Key words weak acid, weak base, equilibrium system, pH value, Problem Analysis Diagram(PAD), Programming technique