

面向过程的分析化学酸碱平衡体系定量解析策略

邵利民 虞正亮

(中国科学技术大学化学系 合肥 230026)

摘要 在微机高度普及和数值计算软件迅速发展的背景下,本文提出了面向过程的解析策略,用于酸碱平衡体系的定量计算。证明了酸碱平衡体系中“质子条件”不独立于“物料平衡”和“电荷平衡”,而且不如后二者直观、容错性高。因此,面向过程的解析策略基于“物料平衡”和“电荷平衡”两种基本定量关系式。相对于传统的公式计算,面向过程的解析策略的重点是对平衡体系的分析以及定量关系式的建立,数值计算则由软件完成。结果表明,面向过程的解析策略方便直观、容易实施,不需要任何近似条件,不需要记忆公式,原则上能解决所有酸碱平衡体系的计算问题。在教学中应用这种策略,不仅能够显著减轻学生的记忆负担,提升学习兴趣,教师也会有更多的课时用于复杂酸碱平衡体系的深入讲解。本研究作为当前形势下分析化学教学改革的一个尝试,对传统课程内容进行优化重组,去冗存精,使其简明凝练,重点突出,定量分析的主旨更加明晰。

关键词 定量化学分析 pH 计算

The Process-oriented Strategy for the Quantitative Analysis of Acid-Base Equilibria

Shao Limin, Yu Zhengliang

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract A process-oriented strategy was proposed for the quantitative analysis of acid-base equilibria. In this strategy, we focus on analyzing the acid-base equilibrium and deriving the quantitative equations, whereas the corresponding calculations are implemented by software. We also proved that in the acid-base solution, the proton balance equation (PBE) can be expressed in terms of mass balance equation (MBE) and charge balance equation (CBE). Moreover, the PBE is less straightforward and error-resistant than the MBE and the CBE. Due to these facts, the deployment of the process-oriented strategy is based on the MBE and the CBE. This strategy shows several advantages over the classical formula-oriented solution, such as is straightforwardness and memorization-free. These advantages not only relieve the students from the severe burden of memorizing many formulae in the traditional textbook, but also provide the lecturers with more class hours so that they are able to introduce the in-depth knowledge on the complex acid-base equilibria. This research is a part of a project designed to reform the curriculum of analytical chemistry.

Keywords Quantitative chemical analysis, Calculation of pH

“定量化学分析”既是分析化学的经典内容,又是高等化学教育的重要部分,一直是国内外高校化学相关专业的基础课程^[1-3]。“定量化学分析”主要是通过定量计算来研究化学平衡体系,具有鲜明的特色,但是现行课程体系明显滞后于计算软件的发展,过多地包含了本应该属于数值计算部分的内容,结果弱化了课程中化学平衡方面的知识。这一点突出体现在酸碱平衡体系的解析策略上。

在现行的分析化学课程体系中,酸碱平衡体系的定量解析策略是面向计算,即强调计算的简便性和

邵利民 男,38岁,博士、副教授。从事化学计量学研究和分析化学教学。E-mail: lshao@ustc.edu.cn

2010年安徽省高等学校省级教学质量与教学改革工程项目资助

2011-06-23 收稿,2011-09-08 接受

可实现性。这种面向计算的解析策略将本质上相同的平衡体系按照计算的方便程度划分为不同类型,比如一元弱酸、多元弱酸、两性物质等,每种类型都提供了一个或数个公式以及适用条件。这种策略可称经典,曾见于 20 世纪 60 年代的教科书中^[4],众多类型的划分以及计算公式的引入,使得最复杂的计算不超过平方和开平方。因此,只要记住公式及其适用条件,借助简单的计算工具,人们也能够计算出绝大多数酸碱平衡体系的 pH。可以看出,应用这种策略,分析化学问题的解决模式就是“问题→判定问题类型→选择计算公式并判定适用条件→结果”。这种以计算公式记忆换取化学平衡体系分析的策略在计算工具或者计算软件不发达的情况下确实起到过积极作用。但是,目前的形势是计算机硬件普及,软件丰富,完全能够解决课程中涉及的数值计算,因此凸显了这种旧的处理方式的弊端。对学生而言,太多公式及适用条件需要记忆,解题则是套用公式,造成了学习兴趣的明显减退,限制了解题过程中的主动思考。对教师来说,课时浪费严重,从而无法深入介绍一些复杂酸碱平衡体系的定量解析。此外,为强调计算的简便性,不少公式经过数次简化才得到,简化操作的规律性不强,不易掌握;而且也削弱了公式在实际工作中的指导作用。在这种背景之下,本文提出了面向过程的策略以解决酸碱平衡体系中的定量计算。

面向过程的解析策略是将酸碱平衡的定量问题分为两个阶段,第一阶段是对酸碱平衡体系的分析,明确酸碱组分的所有存在形态及化学反应,获得平衡关系式并最终建立关于氢离子平衡浓度的代数方程。第二阶段则是方程的求解。可以看出,第一阶段富于化学信息,是“定量化学分析”的重要内容;第二阶段则是一个纯数学过程,在分析化学课程体系中不应强调,特别是在当前微机高度普及、多种数值计算软件易于获得的情况下,更不应成为学习和讲授方面的负担。可以看出,在面向过程的解析策略中,分析化学问题的解决模式是“问题→分析平衡体系并获得平衡关系式→软件计算→结果”。

面向过程的解析策略还可以有效地简化酸碱滴定终点误差的计算。现行课程体系对于终点误差也是给出了数个计算公式。如果采用面向过程的解析策略,终点误差计算就会相当简洁。终点误差是滴定剂实际加入量偏离理论值的百分比,计算重点因此是滴定剂的实际加入量。从另一个角度考虑,就是加入多少滴定剂能使酸碱平衡体系的 pH 等于滴定终点。所以,终点误差实际上仍然是一个 pH 的计算问题,完全可以采用本文提出的面向过程的解析策略。

采用面向过程的解析策略,酸碱平衡体系 pH 的计算以及终点误差可以统一为一种模式,而不必划分为诸多类型。这种模式不仅有助于突出重点,减少冗余,而且能够节省课时,将教学重点回归于酸碱平衡体系的分析和处理。目前,施行面向过程解析策略的客观条件已经具备,即微机的高度普及和数值计算软件的迅速发展,比如著名的 Matlab,Mathematica 等,免费软件则有 Scilab 和 Octave 等。这些数值计算软件还提供编程平台,因此可以更灵活地辅助解决定量化学分析中的计算问题。

1 酸碱平衡体系的定量依据

面向过程的定量解析策略的首要步骤是分析酸碱平衡体系并建立关于氢离子平衡浓度的代数方程。在现行的定量化学分析课程体系中,解决酸碱平衡问题有 3 种等量关系可供使用,即“质子条件”(Proton balance equation, PBE)、“物料平衡”(Mass balance equation, MBE) 和“电荷平衡”(Charge balance equation, CBE)。实际上,PBE 可以由 MBE 和 CBE 这两种定量关系导出。下面给出证明。

不失一般性,设某酸(碱)分子为 $\text{Na}_x\text{H}_y\text{B}$,该分子含有 y 个可继续解离的氢离子。由于酸根的水解和电离,酸根在水溶液中有以下存在形态: H_{y+x}B , $\text{H}_{y+x-1}\text{B}^-$, $\text{H}_{y+x-2}\text{B}^{2-}$, ……, $\text{H}_{y+2}\text{B}^{(x-2)-}$, $\text{H}_{y+1}\text{B}^{(x+1)-}$, H_yB^{x-} , $\text{H}_{y-1}\text{B}^{(x+1)-}$, $\text{H}_{y-2}\text{B}^{(x+2)-}$, ……, $\text{HB}^{(x+y-1)-}$, $\text{B}^{(x+y)-}$ 。其中,列于组分 H_yB^{x-} 左侧的是水解产物,右侧是电离产物。

按照列出 PBE 的常规方法,选择 H_yB^{x-} 作为质子参考水准,得到 PBE 如下:

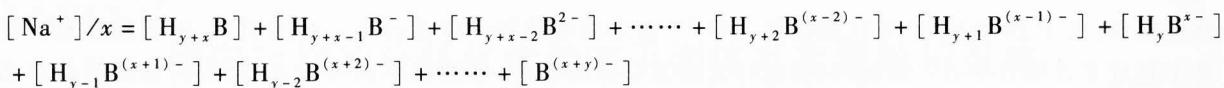
$$\begin{aligned} & [\text{H}^+] + x[\text{H}_{y+x}\text{B}] + (x-1)[\text{H}_{y+x-1}\text{B}^-] + (x-2)[\text{H}_{y+x-2}\text{B}^{2-}] + \dots + 2[\text{H}_{y+2}\text{B}^{(x+2)-}] + [\text{H}_{y+1}\text{B}^{(x-1)-}] \\ & = [\text{H}_{y-1}\text{B}^{(x+1)-}] + 2[\text{H}_{y-2}\text{B}^{(x+2)-}] + \dots + y[\text{B}^{(x+y)-}] + [\text{OH}^-] \end{aligned}$$

CBE 如下:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{H}_{y+x-1}\text{B}^-] + 2[\text{H}_{y+x-2}\text{B}^{2-}] + \dots + (x-2)[\text{H}_{y+2}\text{B}^{(x-2)-}] + (x-1)[\text{H}_{y+1}\text{B}^{(x-1)-}]$$



MBE 如下：



为使推导过程更明晰，在上述 CBE 和 MBE 关系中，将水解产物和电离产物分别写在 H_yB^{x-} 的左侧和右侧。

将 MBE 代入 CBE 以消去 $[\text{Na}^+]$ ，同时可以发现两式中的 $[H_yB^{x-}]$ 也被消去。整理后，结果即是 PBE。

在上面的证明中，质子参考水准为离子。在一些酸碱平衡体系中，质子参考水准为电中性分子，PBE 不独立性的证明更加简单。这种情况下的质子参考水准就是酸（碱）分子，该酸（碱）的所有离子存在形式都是质子得失的结果，而且得失质子数等于其电荷数。根据 PBE 建立规则，这些离子全部出现在 PBE 中，而且其系数等于相应的电荷数。所以，这时的 PBE 就是 CBE。例如，在某弱酸 H_xB 溶液中，选择 H_xB 作为质子参考水准，可以得到 PBE 为： $[H^+] = [H_{x-1}B^-] + 2[H_{x-2}B^{2-}] + \dots + (x-1)[HB^{(x-1)-}] + x[B^{x-}] + [OH^-]$ ，容易发现，这就是 CBE。

综上所述，PBE 可以由 MBE 和 CBE 导出，并不是独立于此二者的另一个定量条件。

“质子条件”等式源于 Brønsted 酸碱质子理论。该理论成功解释了非水溶液中或气体间的酸碱反应，但是其优点并没有体现在定量计算的应用中。PBE 的列出需要设定质子参考水准，但是质子参考水准的选取不仅存在一些争议^[5]；而且对于多组分酸碱体系来说，还有一定难度。在酸碱平衡体系的计算中，定量关系式仅是一个中间步骤，应当尽量直观、容易建立且不易出错。所以就定量计算的效率、容错性和方便程度而言，PBE 逊色于 CBE 和 MBE，对初学者尤其如此。另外，上面的证明显示，PBE 并不独立于 CBE 和 MBE，因此在处理酸碱平衡体系定量问题时，完全可以舍弃之而不会丢失一个独立条件。根据上述分析，结合实际情况，我们认为酸碱平衡体系的定量依据应该为“物料平衡”和“电荷平衡”。

2 部分实例

以下通过两个计算实例说明在酸碱平衡的定量计算中如何实施面向过程的解析策略。第 1 个例子是一个复杂体系 pH 的计算，第二个则是关于终点误差的计算。

例 1 称取 16.3g 纯 CCl_3COOH ，溶于水后加入 2.0g 固体 NaOH ，溶解后以水稀释至 1.00L。求该溶液的 pH。 $(K_a = 0.23)$

解 该题的经典解法是利用缓冲溶液的计算公式。弱酸的量为 0.100 mol，强碱的量为 0.050 mol，因此可以认为该缓冲体系中， $c_{\text{HB}} = 0.050 \text{ mol/L}$ ， $c_{\text{B}^-} = 0.050 \text{ mol/L}$ 。首先通过下面的最简式进行估计

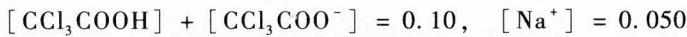
$$\text{pH} \approx \text{p}K_a + \log_{10}(c_{\text{HB}}/c_{\text{B}^-})$$

结果为 $\text{pH} = 0.64$ 。然后通过判定发现 $c_{\text{HB}} < 20[\text{H}^+]$ ，最简式的条件没有满足，所以还需要通过下面精确式计算

$$[\text{H}^+] = \frac{-(c_{\text{B}^-} + K_a) + \sqrt{(c_{\text{B}^-} + K_a)^2 + 4K_a c_{\text{HB}}}}{2}$$

将相关数值代入上式可得 $[\text{H}^+] = 3.6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ，所以 $\text{pH} = 1.44$ 。

从上面的解题过程可以发现，传统的解题策略基本上就是套用公式，不仅需要记住数个公式，还要记住各公式的适用条件。解题中的大部分时间花在与分析化学没什么关系的公式回忆和数值运算。下面通过面向过程的定量解析策略进行求解。此体系的 MBE 和 CBE 分别如下：



通过以上等量关系式可以得到如下代数方程

$$[\text{H}^+]^3 + (0.050 + K_a)[\text{H}^+]^2 - (0.050K_a + K_w)[\text{H}^+] - K_aK_w = 0$$

通过计算软件(如 Matlab)解上述方程可得 $[\text{H}^+] = 3.6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 所以 $\text{pH} = 1.44$ 。

可以看出,面向过程的解析策略不仅过程清楚明晰,而且不需要记忆任何复杂公式及适用条件,学生因此可以专注于酸碱平衡体系的分析以及定量关系的建立。

例 2 以 0.1000 mol/L 的 NaOH 滴定 0.1000 mol/L 的 HCl 和 0.2000 mol/L 的 H_3BO_3 , 以甲基红为指示剂, $\text{pH}_{ep} = 5.0$, 计算终点误差。 $(K_a = 5.8 \times 10^{-10})$

解 该题是混合酸滴定终点误差的经典题目。先介绍传统的基于公式的计算方法^[1]。终点误差的定义式为

$$E_t = \frac{\Delta c_{ep}(V_{ep} + V_0)}{c_0 V_0} \times 100\%$$

其中, Δc_{ep} 为终点时滴定剂过量部分的浓度, V_{ep} 为终点时滴定剂的加入体积, V_0 为被测物溶液的体积, c_0 为被测物溶液的浓度。终点时体系的 PBE 为

$$\Delta c_{ep} = [\text{H}_2\text{BO}_3^-]_{ep} + [\text{OH}^-]_{ep} - [\text{H}^+]_{ep}$$

由于溶液偏酸性,所以终点误差的计算公式可以导出为

$$E_t = \frac{[\text{H}_2\text{BO}_3^-]_{ep} - [\text{H}^+]_{ep}}{c^{sp}(\text{HCl})} \times 100\%$$

上式中 $[\text{H}^+]_{ep}$ 和 $c^{sp}(\text{HCl})$ 均已知, $[\text{H}_2\text{BO}_3^-]_{ep}$ 可以通过酸碱组分的分布系数求得

$$[\text{H}_2\text{BO}_3^-]_{ep} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]_{ep} + K_a} c^{ep}(\text{H}_3\text{BO}_3)$$

由于 $c^{ep}(\text{H}_3\text{BO}_3)$ 未知,一般以 $c^{sp}(\text{H}_3\text{BO}_3)$ 近似代替。这样可以计算出 $[\text{H}_2\text{BO}_3^-]_{ep} = 5.8 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, 因此终点误差等于 -0.0084% 。

可以看出,传统的面向计算的解析策略在终点误差的计算中依然是公式套用,还引入了一些近似条件以简化计算,结果是解题过程不容易理解。造成这一困难的原因并不是该酸碱平衡体系的复杂性,而是为了能够套用公式。换言之,求解该题时学生要克服的主要困难并不来自定量化学分析方面。下面通过面向过程的定量解析策略进行求解。

分别用 V_{sp} 和 V_{ep} 表示化学计量点和滴定终点时加入滴定剂的体积,以 c 表示滴定剂的浓度。那么终点误差定义式中的 Δc_{ep} 等于 $(cV_{ep} - cV_{sp}) / (V_{ep} + V_0)$ 。根据滴定反应,存在等式 $cV_{sp} = c_0 V_0$ 。因此从终点误差定义式可以推导出

$$E_t = \frac{\Delta c_{ep}(V_{ep} + V_0)}{c_0 V_0} \times 100\% = \frac{V_{ep} - V_{sp}}{V_{sp}} \times 100\%$$

上式表明,可以通过滴定剂在终点和化学计量点的加入体积来计算终点误差。由于滴定分析的对象是混合酸溶液中的 HCl ,根据反应物浓度和反应定量关系,易知被测物溶液的体积 V_0 等于 V_{sp} 。终点时平衡体系的 MBE 和 CBE 分别如下:

$$[\text{H}_3\text{BO}_3]_{ep} + [\text{H}_2\text{BO}_3^-]_{ep} = 0.2000V_{sp} / (V_{sp} + V_{ep}),$$

$$[\text{Na}^+]_{ep} = 0.1000V_{ep} / (V_{sp} + V_{ep})$$

$$[\text{Cl}^-]_{ep} = 0.1000V_{sp} / (V_{sp} + V_{ep})$$

$$[\text{Na}^+]_{ep} + [\text{H}^+]_{ep} = [\text{H}_2\text{BO}_3^-]_{ep} + [\text{Cl}^-]_{ep} + [\text{OH}^-]_{ep}$$

此时, $[\text{H}^+]_{ep} = 1.0 \times 10^{-5}$ 。通过以上诸式,容易得到

$$(0.1 + 10^{-5})V_{ep} = (0.1 + 1.6 \times 10^{-6})V_{sp}$$

结合终点误差的表达式很容易计算出 $E_t = -0.0084\%$ 。

3 结论

在微机高度普及和数值计算软件迅速发展的背景下,本文提出了面向过程的分析化学酸碱平衡体

系定量解析策略。在证明了 PBE 可以由 MBE 和 CBE 导出后,该策略的实现基于 MBE 和 CBE,舍弃了 PBE。相对于传统的公式计算,面向过程的解析策略的重点是对平衡体系的分析和定量关系式的建立,而数值计算则由软件完成。结果显示,面向过程的解析策略方便直观、容易实施,不需要任何近似条件,不需要导出公式,原则上能解决所有酸碱平衡体系的计算问题。在教学中应用这种策略,不仅能够显著减轻学生的记忆负担,提升学习兴趣,而且教师也会有更多的课时用于一些复杂酸碱平衡体系的深入讲解。面向过程的定量解析策略是我们“定量化学分析”教学改革中的内容之一,下一步工作是推广到其他平衡体系,如配位平衡、氧化还原平衡等。这一定量解析策略也和我们教改的原则相一致,即不缩减经典定量分析的内容,而是着力于思路和方法的改进。

参 考 文 献

- [1] 李龙泉,朱玉瑞,金谷 等. 定量化学分析(第二版). 合肥:中国科学技术大学出版社,2005.
 - [2] 武汉大学主编. 分析化学(第五版). 北京:高等教育出版社,2007.
 - [3] D C Harris. Quantitative Chemical Analysis (7th Ed.) New York: W H Freeman and Company, 2007.
 - [4] I M Kolthoff. Quantitative Chemical Analysis (4th Ed.) New York: Macmillan, 1969.
 - [5] 孟凡昌,蒋勉. 分析化学中的离子平衡. 北京:科学出版社,1999:10
-