

问题讨论与思考

化学平衡定量解析的三种手段：
化学性质、数学证明和实例验证*

邵利民**

(中国科学技术大学化学系 安徽合肥 230026)

摘要 化学平衡定量解析可以基于化学性质、数学证明和实例验证。这3种手段在分析化学教材中虽然有所体现，却鲜见系统叙述。本文通过滴定突跃端点和准确滴定判别等4个例题，从实施难易程度、信息丰富程度和结论可靠程度等方面比较这3种手段。这3种手段并非化学平衡定量解析所特有，而是体现了具有普遍意义的问题解决模式。了解这些模式，辅以当前发达的数值计算软件，对于大学生建立科学思维方式和培养逻辑推理能力不无裨益。本文例题涉及到一些重要的分析化学知识点，深入探讨也有助于课程学习。

关键词 分析化学 定量解析 滴定突跃 准确滴定判别

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2022070232

理、工、农、医、师范类高校中，分析化学是多个专业都会开设的一门基础课^[1-8]。课程主要内容是化学平衡的定量解析，以及在此基础上建立的滴定分析。

定量解析旨在获得化学平衡体系的定量信息，如常见的组分浓度计算。解析思路 and 实现手段不仅有助于学生掌握分析化学知识，而且能够帮助他们建立科学思维方式、培养逻辑推理能力，这也是基础课不甚明显却尤为重要的功能。

化学平衡的定量解析可以基于化学性质、数学证明和实例验证。3种手段在原理、效率和可靠性方面有所不同。

化学性质可以提供定量信息，简单情况如酸性溶液 $\text{pH} < 7$ ，复杂情况如莫尔法的终点误差大于0——过量 Ag^+ 才能与 K_2CrO_4 生成红色沉淀以指示终点。基于化学性质的定量解析比较高效，但有时无法给出结论或难以给出严密结论，那么可以考虑数学证明。

数学证明是在数学层面上求解分析化学问题。数学证明的着手点是化学平衡的基本等量关系^[9]；如果使用传统课程中的各种近似公式，那么结论可能失之严密。结论严密是数学证明的一个优点，但是证明过程往往有一定难度。如果证明过于繁琐，那么可以考虑实例验证。

实例验证通过构造具体化学实例来验证结论。

例证简单、直观，尤其便于证伪——一个反例即可。例证不能证实结论，此乃逻辑使然。尽管如此，如果多个实例指向同一结论，那么结论仍具价值，而且可靠性高于单一实例。

为了呈现多个实例验证结果，图像是一个有效途径。以此论之，绘图属于例证，是多个实例验证的可视化，其优势不仅是“一图胜千言”，更是逻辑上的高可信以及更加丰富的信息。分析化学中，反函数是一种高效的图像绘制方法^[10-11]。

下面通过例题演示3种手段的应用，并从实施难易程度、信息丰富程度、结论可靠程度等方面进行对比。

1 实例

例1 稀释醋酸溶液， $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-]}$ 如何变化？

化学性质：醋酸离解出等量的 H^+ 和 Ac^- ， H^+ 的另一个来源是水，所以 $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-]} > 1$ 。醋酸浓度较大时，可以忽略水对 H^+ 的贡献，那么 $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-]} \approx 1$ ；醋酸浓度较小时，水对 H^+ 的贡献比较显著，那么 $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-]}$ 明显大于1。由此推测：稀释醋酸溶液， $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-]}$ 增大。推理过程比较自然，然而结论并不严密。

* 安徽省教学团队项目 (2021jxtd322)

** 通信联系人, E-mail: lshao@ustc.edu.cn

数学证明：令 $R = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-]}$ ， c 表示醋酸分析浓度，那么一阶导数 $\frac{dc}{dR}$ 的正负决定了 R 随 c 的降低而如何变化。下面先推导 R 与 c 的函数关系，然后求一阶导数。

通过 Ac^- 的分布分数，得到 R 、 $[\text{H}^+]$ 和 c 之间的一个关系式：

$$\frac{[\text{H}^+]}{R} = [\text{Ac}^-] = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} c \quad (1)$$

通过电荷平衡式 $[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-]$ ，得到这 3 个量之间的另一个关系式：

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{H}^+]}{R} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \quad (2)$$

由 (2) 式得到 $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{RK_w}{R-1}}$ ，代入 (1) 式以消去 $[\text{H}^+]$ ，得到：

$$c = \frac{\sqrt{K_w}}{K_a} \left(\frac{\sqrt{K_w}}{R-1} + \frac{K_a}{R} \sqrt{\frac{R}{R-1}} \right) \quad (3)$$

通过 (3) 式求 c 关于 R 的一阶导数，得到：

$$\frac{dc}{dR} = -\frac{\sqrt{K_w}}{K_a} \left(\frac{\sqrt{K_w}}{(R-1)^2} + \frac{K_a}{R^2} \sqrt{\frac{R}{R-1}} + \frac{K_a}{2R} \sqrt{\frac{R-1}{R}} \frac{1}{(R-1)^2} \right)$$

上式恒负，由此得出结论： R 随 c 的降低而增大，即稀释醋酸溶液时 $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-]}$ 会增大。这一结论是严密的。

实例验证：创建多个醋酸溶液实例：在较大范围内为分析浓度 c 指定不同值，并计算相应 R 值，然后绘制 $\lg c - R$ 曲线。根据曲线特征，探究 R 随 c 变化的情况。

曲线绘制的具体步骤：指定 $R \rightarrow$ 代入 (3) 式计算 $c \rightarrow$ 获得 $(\lg c, R)$ 数据点。还可以通过隐函数、以 $[\text{H}^+]$ 为中间变量，产生 $(\lg c, R)$ 数据点；具体步骤：指定 $\text{pH} \rightarrow$ 代入 (2) 式计算 $R \rightarrow$ 将 R 和 $[\text{H}^+]$ 代入 (1) 式计算 $c \rightarrow$ 获得 $(\lg c, R)$ 数据点。绘制结果见图 1。

图 1 中的曲线逐渐下降，这与数学证明的结论相一致。从图中还发现数学证明没有给出的信息： c 极低时， $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-]}$ 才显著大于 1；当 c 超过 10^{-6} mol · L⁻¹， $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-]}$ 迅速接近 1，例如当 c 分别等于 10^{-6} 和 $10^{-5.4}$ 时， $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-]}$ 分别等于 1.01 和 1.001。

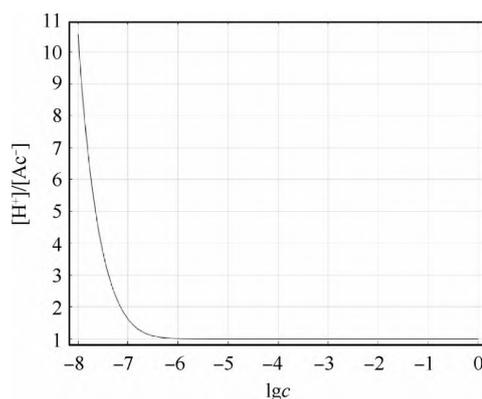


Fig 1 $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-]}$ of acetic acid solutions of various concentrations

图 1 分析浓度 c 不同的醋酸溶液的 $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-]}$ 值

对于 $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-]}$ 随 c 变化的问题，以上 3 种求解手段各有特点。基于化学性质的推理比较简单；数学证明给出严密结论；图像综合多个实例验证的结果，信息更为丰富——图 1 不仅呈现 $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-]}$ 的变化情况，而且有 $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-]}$ 的变化幅度。

例 2 以分析浓度为 c 的 NaOH 溶液滴定同浓度一元弱酸 HB，滴定突跃下端点 pH_L 和上端点 pH_U 随 c 的升高而如何变化？

化学性质：在滴定突跃下端点 pH_L ，溶液中酸碱活性物质是滴定产物 NaB 和剩余 0.1% 的 HB。浓度 c 升高时，HB 使 pH 减小，NaB 使 pH 增大，所以难有定论。 pH_L 的常见算式是 $\text{pH}_L = \text{p}K_a + 3$ ，表明 pH_L 与 c 无关。然而，这一结论并不严密，因为该式是一个近似式。

在滴定突跃上端点 pH_U ，溶液中酸碱活性物质是滴定产物 NaB 和过量 0.1% 的 NaOH。浓度 c 升高时，NaB 和 NaOH 都使 pH 增大，所以 pH_U 随 c 的升高而增大。这一结论是严密的。

基于化学性质的推理无法回答另一个问题：滴定突跃 $(\text{pH}_U - \text{pH}_L)$ 随 c 如何变化？尝试通过数学证明和实例验证进行探究。

数学证明：分别用 $[\text{H}^+]_L$ 和 $[\text{H}^+]_U$ 表示突跃下端点和上端点对应的氢离子浓度，那么一阶导数 $\frac{dc}{d[\text{H}^+]_L}$ 和 $\frac{dc}{d[\text{H}^+]_U}$ 的正负决定了 $[\text{H}^+]_L$ 和 $[\text{H}^+]_U$ 随 c 的升高而如何变化。下面先推导 $[\text{H}^+]_L$ 和 $[\text{H}^+]_U$ 分别与 c 的函数关系，然后求一阶导数。

根据滴定突跃下端点的定义，从滴定体系的电荷平衡式推导出式 (4)：

$$\frac{0.001K_a - 0.999[H^+]_L}{[H^+]_L + K_a} \frac{c}{1.999} = \frac{[H^+]_L^2 - K_w}{[H^+]_L} \quad (4)$$

求 c 关于 $[H^+]_L$ 的一阶导数, 整理后得到:

$$\frac{dc}{d[H^+]_L} = \frac{K_w + [H^+]_L^2}{[H^+]_L^2 - K_w} \frac{c}{[H^+]_L} + 1.999 \frac{[H^+]_L^2 - K_w}{[H^+]_L} \frac{K_a}{(0.999[H^+]_L - 0.001K_a)^2} \quad (5)$$

(5) 式表明: $\frac{dc}{d[H^+]_L}$ 与 $[H^+]_L^2 - K_w$ 同号。所以, $[H^+]_L^2 - K_w$ 的正负决定了一阶导数的正负, 也就决定了 $[H^+]_L$ 随 c 的升高而如何变化。

(4) 式表明: $[H^+]_L^2 - K_w$ 与 $0.001K_a - 0.999[H^+]_L$ 同号。如果 2 者均大于 0, 那么 $[H^+]_L > 10^{-7}$ 、 $K_a > 999[H^+]_L$, 由此得到 $K_a > 9.99 \times 10^{-5}$ 。如果 2 者均小于 0, 同理可以得到 $K_a < 9.99 \times 10^{-5}$ 。

综上所述, 以分析浓度为 c 的 NaOH 溶液滴定同浓度一元弱酸 (离解常数为 K_a), 如果 $K_a < 9.99 \times 10^{-5}$, 那么滴定突跃下端点 $pH_L > 7$, 且随 c 的升高而增大; 如果 $K_a > 9.99 \times 10^{-5}$, 那么 $pH_L < 7$, 且随 c 的升高而减小。

根据滴定突跃上端点 pH_U 的定义, 从滴定体系的电荷平衡式推导出式 (6):

$$\frac{1.001[H^+]_U + 0.001K_a}{[H^+]_U + K_a} \frac{c}{2.001} = \frac{K_w - [H^+]_U^2}{[H^+]_U} \quad (6)$$

求 c 关于 $[H^+]_U$ 的一阶导数, 整理后得到式 (7):

$$\frac{dc}{d[H^+]_U} = \frac{K_w + [H^+]_U^2}{[H^+]_U^2 - K_w} \frac{c}{[H^+]_U} +$$

$$2.001 \frac{[H^+]_U^2 - K_w}{[H^+]_U} \frac{K_a}{(1.001[H^+]_U + 0.001K_a)^2} \quad (7)$$

在滴定突跃上端点, 滴定剂 NaOH 过量, 溶液呈碱性, 所以 $[H^+]_U^2 - K_w < 0$, 进而可知 (7) 式恒负。由此得出结论: $[H^+]_U$ 随 c 的升高而减小, 即 pH_U 随 c 的升高而增大, 与 K_a 无关。

总体结论: $K_a > 9.99 \times 10^{-5}$ 时, 随着 c 的升高, pH_U 和 pH_L 分别增大和减小, 滴定突跃 ($pH_U - pH_L$) 增大。 $K_a < 9.99 \times 10^{-5}$ 时, 随着 c 的升高, pH_U 和 pH_L 均增大, 而 ($pH_U - pH_L$) 的变化目前尚无答案。

对于 $K_a < 9.99 \times 10^{-5}$ 时 ($pH_U - pH_L$) 随 c 的变化问题, 从数学证明的角度看, 可以推导 ($pH_U - pH_L$) 与 c 的函数关系, 然后根据一阶导数的正负进行判断。笔者发现这一过程异常繁琐, 没有完成, 因此尝试通过实例进行探究。

实例验证: 创建多个一元弱酸滴定实例: 为分析浓度 c 指定不同值, 并计算相应的滴定突跃端点 pH_L 和 pH_U , 然后绘制 $c-pH_L$ 和 $c-pH_U$ 曲线。根据曲线特征, 探究 pH_L 、 pH_U 以及 ($pH_U - pH_L$) 随 c 变化的情况。

曲线绘制的具体步骤: 指定 $pH \rightarrow$ 将 $[H^+]$ 代入 (4) (6) 两式分别计算 $[H^+]_L$ 和 $[H^+]_U$ 对应的 $c \rightarrow$ 获得 (c, pH_L) 和 (c, pH_U) 数据点。考察了弱酸离解常数 K_a 分别等于 1.0×10^{-3} 和 1.0×10^{-6} 2 种情况, 结果见图 2 (a) 和图 3 (a), 相应的滴定突跃变化见图 2 (b) 和图 3 (b)。

图 2 (a) 中的实线逐渐下降, 图 3 (a) 中的实线逐渐上升, 2 个图中的虚线均逐渐上升, 这些

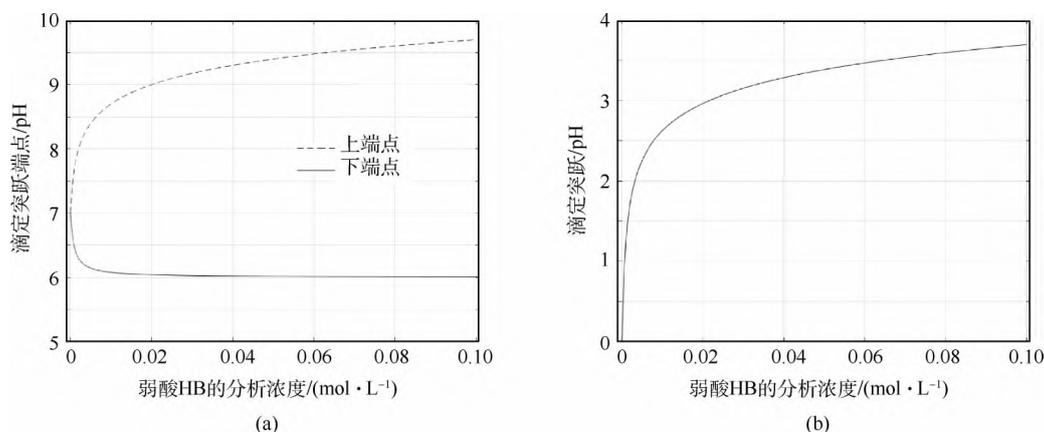


Fig 2 Titrations of a monoprotic acid HB with a NaOH solution of the same concentration c ($K_a = 1.0 \times 10^{-3}$).

(a) Variations of the upper and the lower limit of titration jump with concentration c ;

(b) Variations of titration jump with concentration c

图 2 分析浓度为 c 的 NaOH 溶液滴定同浓度一元弱酸 HB ($K_a = 1.0 \times 10^{-3}$)。

(a) 滴定突跃上、下端点分别随 c 变化的情况; (b) 滴定突跃随 c 变化的情况

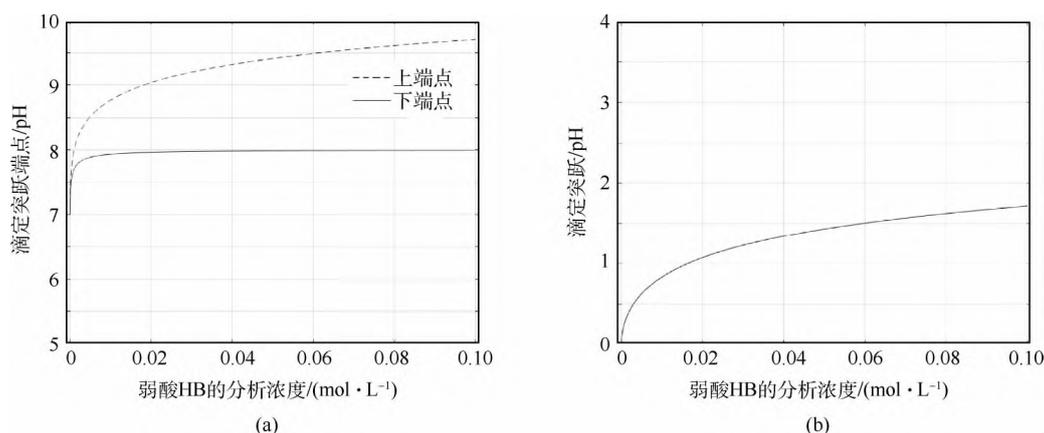


Fig 3 Titrations of a monoprotic acid HB with a NaOH solution of the same concentration c ($K_a = 1.0 \times 10^{-5}$).

(a) Variations of the upper and the lower limit of titration jump with concentration c ; (b) Variations of titration jump with concentration c

图3 分析浓度为 c 的 NaOH 溶液滴定同浓度一元弱酸 HB ($K_a = 1.0 \times 10^{-5}$)。

(a) 滴定突跃上、下端点分别随 c 变化的情况; (b) 滴定突跃随 c 变化的情况

特征与数学证明中关于突跃端点变化的结论一致。

图 2 (b) 中的实线逐渐上升, 说明滴定突跃随 c 的升高而增大, 这也与数学证明中的相关结论一致。图 3 (b) 中的实线逐渐上升, 说明这种情形下滴定突跃也随 c 的升高而增大。 $K_a < 9.99 \times 10^{-5}$ 时的滴定突跃变化在数学证明中没有结论, 相比之下, 实例验证更容易实现, 尽管结论不严密。

图 2 (b) 和图 3 (b) 表明滴定突跃随 c 的升高而增大。这种增大, 根据图 2 (a) 和图 3 (a), 主要是由于上端点 pH_U 的增大; 下端点 pH_L 无论增大还是减小, 其作用只有在浓度很低时才显著, 如低于 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这些结论, 借助图像容易获得; 通过化学性质也不难, 因为缓冲溶液使 pH_L 变化很小; 如果使用数学证明, 将会非常困难。

对于本例, 进一步探究滴定突跃端点随弱酸离解常数 K_a 的增大而如何变化。

在滴定突跃下端点 pH_L , 溶液中酸碱活性物质是滴定产物 NaB 和剩余 0.1% 的 HB。 K_a 越大, HB 的酸性越强、NaB 的碱性越弱, pH_L 因此越小。

在滴定突跃上端点 pH_U , 溶液中酸碱活性物质是滴定产物 NaB 和过量 0.1% 的 NaOH。 K_a 越大, NaB 的碱性越弱, pH_U 因此越小。

对于上述问题, 借助化学性质即可得出严密结论: pH_L 和 pH_U 都随 K_a 的增大而减小, 比数学证明和实例验证都高效。

例 3 二元弱酸 H_2B , 向其溶液加入固体 Na_2B , 假设溶液体积不变, $[H_2B]$ 如何变化?

化学性质: 弱酸 H_2B 有两级离解, 情况较为复杂; 仅凭化学性质, 难以判断 $[H_2B]$ 的变化。

数学证明: 以 c_0 表示溶液原有 H_2B 的分析浓度, c 表示外加 Na_2B 的分析浓度。那么一阶导数 $\frac{dc}{d[H_2B]}$ 的正负决定了 $[H_2B]$ 随 c 的升高而如何变化。按照这一思路, 应该首先推导 $[H_2B]$ 与 c 的函数关系, 但是笔者发现推导过于繁琐, 于是改换其他思路。

Na_2B 属于弱碱, 加到溶液后会消耗 H^+ , 这样问题转化为: $[H_2B]$ 在外加 Na_2B 的情况下随 $[H^+]$ 的减小而如何变化? 该问题通过一阶导数 $\frac{d[H_2B]}{d[H^+]}$ 的正负来解决。下面先推导 $[H_2B]$ 与 $[H^+]$ 的函数关系, 然后求一阶导数。

溶液的电荷平衡式如下:

$$[H^+] + [Na^+] = [HB^-] + 2[B^{2-}] + [OH^-]$$

通过分布分数, 该平衡式变为:

$$[H^+] + 2c = \frac{K_1[H^+] + 2K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}(c_0 + c)$$

+ $[OH^-]$

从上式得到 c 的表达式:

$$c = \frac{K_1[H^+] + 2K_1K_2}{2[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}c_0 +$$

$$\frac{([OH^-] - [H^+])[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}{2[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (8)$$

将 (8) 式代入 $[H_2B]$ 的表达式, 整理后得到:

$$[H_2B] = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}(c_0 + c) = \frac{2c_0[H^+] + K_w - [H^+]^2}{2[H^+] + K_1} \quad (9)$$

通过(9)式求 $[\text{H}_2\text{B}]$ 关于 $[\text{H}^+]$ 的一阶导数, 得到:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{B}]}{d[\text{H}^+]} = 2 \frac{c_0 K_1 - [\text{H}^+]^2 - K_1 [\text{H}^+] - K_w}{(2[\text{H}^+] + K_1)^2}$$

遗憾的是该导数的正负难以判断, 只好放弃数学证明, 转向实例验证。

实例验证: 为 K_1 和 K_2 分别指定具体值, 然后通过(8)(9)两式绘制 $c-[\text{H}_2\text{B}]$ 曲线, 最后根据曲线特征研究 $[\text{H}_2\text{B}]$ 随 c 变化的情况。绘制步骤: 指定 $\text{pH} \rightarrow$ 将 $[\text{H}^+]$ 代入(8)式得到 c 、代入(9)式得到 $[\text{H}_2\text{B}] \rightarrow$ 获得 $(c, [\text{H}_2\text{B}])$ 数据点。

一条 $c-[\text{H}_2\text{B}]$ 曲线只能探究 (K_1, K_2) 一组具体值下 $[\text{H}_2\text{B}]$ 的变化。为了广泛验证, 应该绘制 (K_1, K_2) 取不同值时的多条曲线。但是, 多条曲线难以清晰展示。所以, 不绘制多条曲线, 而

是展示这些曲线的单调性。为此, 定义变量 M , 当曲线单调递增、单调递减或者非单调, 对 M 分别赋值 1、-1 或者 0。

变量 M 的具体赋值过程如下。

首先, 根据常见多元酸的离解常数, 为 $\text{p}K_1$ 指定从 1 到 10 的 10 个值, 为 $\text{p}K_2$ 指定 1 到 15 的 15 个值; 只考虑 $\text{p}K_1 < \text{p}K_2$ 情形, 那么产生 95 种 $\text{p}K_1$ 和 $\text{p}K_2$ 组合值。然后, 对于每种组合, 执行上述 $c-[\text{H}_2\text{B}]$ 曲线的绘制步骤, 获得一系列 $(c, [\text{H}_2\text{B}])$ 数据点, 计算差分 $\frac{\Delta c}{\Delta [\text{H}_2\text{B}]}$ 。如果差分全部为正, 那么 $M=1$; 如果差分全部为负, 那么 $M=-1$; 如果差分有正有负, 那么 $M=0$ 。最后, 得到 95 组 $(\text{p}K_1, \text{p}K_2, M)$ 值, 列于表 1。

表 1 K_1 和 K_2 不同取值时, $[\text{H}_2\text{B}]$ 随外加 Na_2B 而变化的单调性*, -1 表示单调递减、0 表示非单调

Table 1 Monotonicity of variations of $[\text{H}_2\text{B}]$ with added Na_2B when K_1 and K_2 take different values.

Monotonic decreasing is denoted with -1, and non-monotonicity is denoted with 0

$\text{p}K_2$	$\text{p}K_1$									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—
4	0	0	0	—	—	—	—	—	—	—
5	0	0	0	0	—	—	—	—	—	—
6	0	0	0	0	0	—	—	—	—	—
7	-1	-1	0	0	0	0	—	—	—	—
8	-1	-1	-1	-1	0	0	0	—	—	—
9	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	—	—
10	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	—
11	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	0
12	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	0
13	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	0
14	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	0
15	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	0

* 外加 Na_2B 的分析浓度取值范围设为 $0 \sim 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 溶液原有 H_2B 的分析浓度设为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表 1 中的 0 主要分布在左上角 (K_1 和 K_2 都很大) 和右下角 (K_1 和 K_2 都很小), 说明这些情形下 $[\text{H}_2\text{B}]$ 随外加 Na_2B 有时升高、有时降低, 非单调变化。图 4 (a) 中的虚线代表 K_1 和 K_2 都较大的一种情形, 明显看出 $[\text{H}_2\text{B}]$ 先升高后降低。图 4 (b) 中的虚线代表 K_1 和 K_2 都较小的一种情形, $[\text{H}_2\text{B}]$ 也是先升高后降低, 不过 $[\text{H}_2\text{B}]$ 的升高出现在曲线起始处, 而且范围非常小, 所以不明显。

表 1 中的 -1 主要分布在左下角 (K_1 和 K_2 差

异很大), 说明这些情形下 $[\text{H}_2\text{B}]$ 随外加 Na_2B 而降低。图 4 (a) 中的实线代表 K_1 较大、 K_2 较小的一种情形, 图 4 (b) 中的实线代表 K_1 较小、 K_2 更小的一种情形, 曲线特征都反映了 $[\text{H}_2\text{B}]$ 单调递减。

这一问题尽管相当复杂, 实例验证却给出有价值的信息, 借助列表和图像等 2 种方式, 信息丰富而且直观, 这是基于化学性质或者通过数学证明难以做到的。最终结论来自多个实例, 因此有较高的可靠性, 尽管逻辑上不能保证绝对正确。

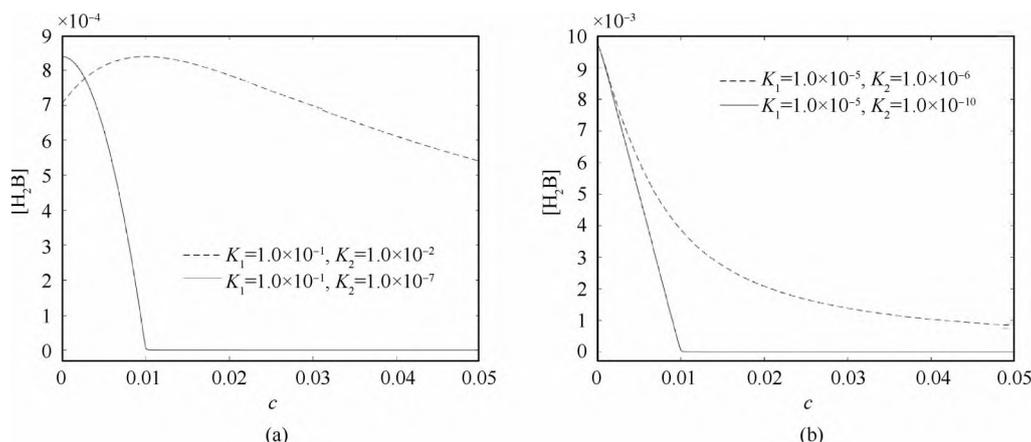


Fig 4 Variations of $[H_2B]$ with Na_2B added to the solution. Abscissa represents concentrations of added Na_2B , and the original concentration of H_2B is $0.010 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

(a) Two cases of K_1 being large, K_2 being respectively large and small; (b) Two cases of K_1 being small, K_2 being respectively small and smaller

图 4 H_2B 溶液中 $[H_2B]$ 随外加 Na_2B 变化的情况。横坐标 c 表示外加 Na_2B 的分析浓度。溶液原有 H_2B 的分析浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 。

(a) K_1 较大, K_2 分别较大和较小的 2 种情况; (b) K_1 较小, K_2 分别较小和更小的 2 种情况

例 4 探究一元弱酸 HB 的准确滴定判别。

化学性质：准确滴定判别的含义：化学计量点处 0.2 pH 偏移导致的误差是否超出 $\pm 0.1\%$ 。该判断等价于“滴定突跃是否超出 0.4 pH”^[8]。根据化学性质可知：弱酸酸性越强、浓度越高，那么滴定突跃越大。以此论之，弱酸的离解常数和浓度是准确滴定判别的 2 个影响因素。

数学证明：对于一元弱酸的准确滴定判别问题，绝大多数分析化学教材介绍判别式 $K_a c_{sp} \geq 10^{-8}$ ， K_a 和 c_{sp} 分别表示弱酸的离解常数和化学计量点的分析浓度。该判别式来自林邦公式，而后者是一个近似公式。下面尝试精确求解，探究滴定突跃为 0.4 时——恰好满足准确滴定要求—— K_a 和 c_{sp} 的关系。

用 c 表示弱酸 HB 的分析浓度，滴定剂为同浓度的 NaOH 溶液。用 $[H^+]_L$ 表示滴定突跃下端点对应的氢离子浓度，根据突跃下端点的定义，从滴定体系的电荷平衡式推导出式 (10)：

$$[H^+]_L + \frac{0.999c}{1.999} = \frac{K_a}{[H^+]_L + K_a} \frac{c}{1.999} + \frac{K_w}{[H^+]_L} \quad (10)$$

用 $[H^+]_U$ 表示滴定突跃上端点对应的氢离子浓度，类似地，得到下式：

$$[H^+]_U + \frac{1.001c}{2.001} = \frac{K_a}{[H^+]_U + K_a} \frac{c}{2.001} + \frac{K_w}{[H^+]_U}$$

由于滴定突跃等于 0.4，所以 $[H^+]_U = 10^{-0.4} [H^+]_L$ ，将之代入上式，得到：

$$10^{-0.4} [H^+]_L + \frac{1.001c}{2.001} = \frac{K_a}{10^{-0.4} [H^+]_L + K_a}$$

$$\frac{c}{2.001} + \frac{K_w}{10^{-0.4} [H^+]_L} \quad (11)$$

通过 (10) (11) 两式消去 $[H^+]_L$ ，即可得到包含 K_a 和 c 的等式，反映了 2 者在恰好满足准确滴定要求时的关系。遗憾的是这个等式难以获得，所以尝试通过实例进行探究。

实例验证：通过 (10) (11) 两式绘制 $\lg K_a - \lg c$ 曲线。绘制步骤：指定 $c \rightarrow$ 将 c 代入 (10) 式得到一条 $[H^+] - K_a$ 曲线 \rightarrow 将 c 代入 (11) 式得到另一条 $[H^+] - K_a$ 曲线 \rightarrow 求 2 条曲线的交点获得 $K_a \rightarrow$ 获得 $(\lg K_a, \lg c)$ 数据点。

以上第 4 步是关键，也有相当难度。因此，快速实现方法和相应编程技巧具有参考价值。下面结合示意图和 Matlab 代码进行解释。

首先，通过 (10) (11) 两式各产生一组 $([H^+], K_a)$ 数据，并删除其中的负值（代码语句 6-11），如图 5 中实心点和空心点所示。然后，获得曲线相交前后的 2 组对应数据点（代码语句 12-13），如图 5 中 2 个虚线框所示，选定其中相差最小的一组对应数据点，如图 5 中小虚线框，将其平均值作为交点（代码语句 17-18）。

```

1 nPoints=10000;
2 logc=linspace(-6, -1, nPoints); c=10.^logc;
3 logk=logc;
4 pH=linspace(0, 14, 100000); H=10.^-pH; temp=H * 10^-0.4;
5 for i=1: nPoints
6     k1=H ./ (c(i)/1.999 ./ (H + 0.999/1.999 * c(i) - 1e-14./H) - 1);
7     index1=k1<=0;
8     k2=temp ./ (c(i)/2.001 ./ (temp+1.001/2.001 * c(i) - 1e-14./temp)-1);
9     index2=k2<=0;

```

```

10 index=index1 | index2;
11 k1(index)=[ ]; k2(index)=[ ];
12 Candidates=find(diff(k1 >= k2));
13 Candidates=[Candidates Candidates + 1];
14 if isempty(Candidates)
15     logc(i)=NaN; logk(i)=NaN;
16 else
17     [~, index]=min(abs(k1(Candidates) - k2(Candidates)));
18     logk(i)=log10((k1(Candidates(index)) + k2(Candidates(index)))/2);
19 end
20 end

```

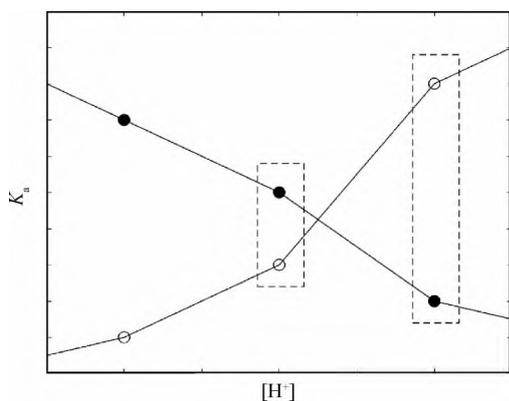


Fig 5 Illustration of obtaining the intersection point of equations (10) and (11). Dots and circles represent $([H^+], K_a)$ points calculated from the two equations. Data points in dashed rectangles are two pairs before and after the intersection point

图5 获取(10)(11)两式交点的示意图。实心点和空心点分别表示通过两式产生的 $([H^+], K_a)$ 数据。虚线框中是曲线相交前后的2组对应数据点

通过上述代码绘制的 $\lg K_a - \lg c$ 曲线见图6。

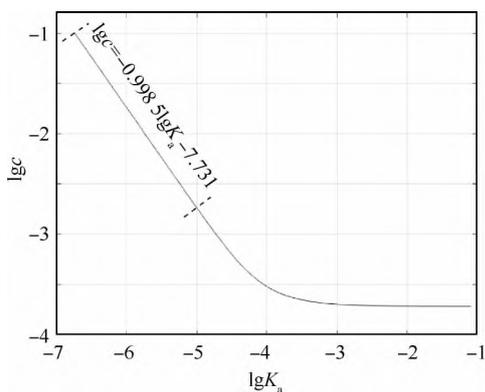


Fig 6 Relationship between the dissociation constant K_a and the concentration c of a monoprotic acid HB as the titrand when the titration jump is 0.4. The equation is the result of linear fitting of data within $[-6.74, -5]$

图6 被滴定物一元弱酸HB的解常数 K_a 与分析浓度 c 在滴定突跃为0.4时的关系。直线方程是横坐标在 $[-6.74, -5]$ 范围内数据的线性拟合结果

图6中曲线左侧一段呈现明显线性,相应横坐标的范围是 $[-6.74, -5]$ 。对该范围内的数据进行线性拟合,结果为 $\lg c = -0.9985 \lg K_a - 7.731$, $R^2 = 1$ 。 $R^2 = 1$ 意味着近乎完美的线性拟合,说明 $\lg K_a$ 和 $\lg c$ 在该范围内确实有线性关系。

从直线方程得到 $K_a^{0.9985} c = 10^{-7.731}$,可以有效近似为 $K_a c = 10^{-7.731}$ 。以 c_{sp} 表示弱酸在化学计量点的分析浓度,那么 $c_{sp} = c/2$,于是得到 $K_a c_{sp} = 10^{-8.032}$ 。该结果与教材中的判别式 $K_a c_{sp} \geq 10^{-8}$ 基本一致。如前所述,判别式来自林邦公式^[1],通过林邦公式计算出的指数值为 -8.041 。

从图6可以发现, $\lg K_a$ 和 $\lg c_{sp}$ 的线性关系只存在于 K_a 较小的情形,这也是判别式 $K_a c_{sp} \geq 10^{-8}$ 的适用范围。如果 K_a 较大,判别式就有明显误差,例如 $K_a = 10^{-4}$,判别式表明 $c_{sp} \geq 10^{-4}$ 即可准确滴定,事实上 c_{sp} 须大于 1.5×10^{-4} 。

从图6还可以发现,随 K_a 的增大, $\lg c$ 趋向于一个定值 -3.72 ,即 $c = 1.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这一结果说明,弱酸的分析浓度必须高于 $1.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,否则即使 K_a 再大,也不能准确滴定。值得指出的是,该数值也是一元强酸可以被准确滴定的最低分析浓度。

2 结论

本文介绍了化学平衡定量解析的3种手段:化学性质、数学证明和实例验证。通过例题演示这些手段的运用,并从实施难易程度、信息丰富程度、结论可靠程度等方面进行对比。这些例题涉及到一些重要的分析化学知识点,深入探讨也有助于课程学习。

通过化学性质获得化学平衡的定量信息,这是相当自然的方式。适当场合下,化学性质可以高效、严密地给出结论,如例2中滴定突跃上端点随 c 的变化、滴定突跃端点随 K_a 的变化。对于有些问题,化学性质不能给出结论(例3),或者难以给出严密结论(例1)。

数学证明可以给出严密结论,如例2中得到临界值 9.99×10^{-5} ,弱酸解常数处于该临界值上、下时,滴定突跃下端点随浓度的变化恰好相反。但是,数学证明难度较大,而且不一定总有结论(例3、例4)。

实例验证容易实现、方便灵活,尤其是借助 Matlab 之类的专业计算机软件。这种手段无法证实结论,但是可以通过多个实例提高结论的可靠性。将大量实例验证结果通过图像或者列表进行展示,

能够获得相当丰富的信息,本文 4 道例题的求解都说明这一点。为了能够高效地实施多实例验证,算法知识和编程技巧都是必要的(例 4)。

值得指出的是,这 3 种手段并非互斥,如果彼此结合,往往能够提高效率。如例 2 中的(7)式,借助溶液呈碱性的化学事实很容易判断该式小于零。例 3 中的数学证明也是结合了化学性质才得到一阶导数的表达式。

这 3 种手段并非化学平衡定量解析所特有,而是体现了具有普遍意义的问题解决模式。了解这些模式,并且通过课程知识加以强化,对于低年级大学生不无裨益。基础课完成后,大多数学生可能不再接触课程知识,由此获得的科学思维方式和逻辑推理能力却受益终身。

参 考 文 献

- [1] 武汉大学. 分析化学. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2006
- [2] 李娜, Hefferren J J, 李克安. Quantitative Chemical Analysis. 北京: 北京大学出版社, 2009
- [3] 王玉枝, 张正奇. 分析化学. 3 版. 北京: 科学出版社, 2016
- [4] 甘峰. 分析化学. 北京: 科学出版社, 2019
- [5] 王运, 胡先文. 无机及分析化学. 4 版. 北京: 科学出版社, 2016
- [6] 胡育筑. 分析化学. 4 版. 北京: 科学出版社, 2015
- [7] 华中师范大学. 分析化学. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2011
- [8] 邵利民. 分析化学. 2 版. 北京: 科学出版社, 2020
- [9] 邵利民. 大学化学, 2017, 32 (11): 69-74
- [10] 邵利民. 化学通报, 2016, 79 (2): 187-191
- [11] 池泉, 王献. 化学教育(中英文), 2020, 41 (2): 21-27

Three Means of Quantitative Analysis of Chemical Equilibrium: Chemical Property, Mathematical Proof, and Instance Verification

SHAO Li-Min^{**}

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

Abstract Three means are discussed and summarized for quantitative analysis of chemical equilibrium, namely chemical property, mathematical proof, and instance verification. These means are seen in most textbooks of analytical chemistry, but seldom introduced systematically. In this paper, the three means are thoroughly discussed and compared with respect to difficulty of implementation, richness of information, and rigorousness of conclusion. Four examples are used to illustrate the three means, including endpoints of titration jump, and feasibility of titration. It is noteworthy that the three means are not limited to quantitative analysis of chemical equilibrium; instead they represent universal solutions that benefit undergraduates in establishing scientific thinking and logic reasoning.

Keywords analytical chemistry; quantitative analysis; titration jump; feasibility of titration