

NaHA 溶液 pH 近似公式的推导、物理意义及适用条件

柳 青^{1a} 王海水^{1b**} 陈 超^{2**}

(1. 华南理工大学 a. 分析测试中心, b. 化学与化工学院 广州 510640;

2. 华南农业大学生命科学学院 广州 510642)

摘 要 两性物质 NaHA 溶液的 pH 计算是化学教学的重要内容, 教科书介绍了多种 pH 近似公式, 但对各近似式的推导过程、物理意义和适用条件缺少详细论证, 给喜欢思考的师生带来困扰。按照溶液酸碱性质, 本文分类详述了 NaHA 溶液各种 pH 近似式的推导过程和物理意义, 讨论并修正了各近似式的使用条件。剔除了物理意义错误而一直误用的近似式。本文内容对 NaHA 溶液 pH 计算 (氢离子浓度相对误差不超过 $\pm 5\%$) 有重要指导意义。

关键词 两性物质; NaHA; pH 近似式; 物理意义

中图分类号: O651 文献标识码: A

*基金项目: 国家自然科学基金 (编号: 21773072), 中央高校基本科研业务费专项资金 (编号: 2019MS031) 和广东省普通高校青年创新人才项目 (编号: 2018KQNCX005) 资助。

**通讯作者: 王海水, E-mail: wanghsh@scut.edu.cn; 陈超, E-mail: cchen@scau.edu.cn。

二元弱酸 H_2A 的酸式盐 $NaHA$ 为两性物质。对于浓度为 c 的 $NaHA$ 溶液，其质子条件式为

$$[H^+] + [H_2A] = [OH^-] + [A^{2-}]$$

可改写为

$$[H^+] + \frac{[H^+][HA^-]}{K_{a1}} - \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{[HA^-]K_{a2}}{[H^+]}$$

上式中， K_{a1} 和 K_{a2} 为 H_2A 的解离常数。从质子条件式（一元高次方程）可以得到溶液氢离子浓度准确值 $[H^+]$ ，记为 $[H^+]_T$ 。本文将用 Matlab 程序获得 $NaHA$ 溶液的 $[H^+]_T$ 。对 $NaHA$ 溶液，常用教科书介绍了以下近似公式来得到溶液 $pH^{[1-4]}$ 。

$$[H^+]_{x1} = \sqrt{\frac{K_{a1}(K_{a2}c + K_w)}{K_{a1} + c}}$$

$$[H^+]_{x2} = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}c}{K_{a1} + c}}$$

$$[H^+]_{x3} = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

$$[H^+]_{x4} = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}c + K_{a1}K_w}{c}}$$

通常需要满足溶液浓度 c 足够大， HA^- 的酸式解离和碱式解离都较小，即 $[HA^-] \approx c$ 条件，上述各近似式才可应用。进行溶液 pH 计算时，一般允许氢离子浓度的相对误差在 $\pm 5\%$ 以内^[1]，即近似值 $[H^+]$ 满足：

$$-5.0\% \leq \frac{[H^+]_T - [H^+]_I}{[H^+]_I} \leq 5.0\%$$

$NaHA$ 可分为酸性物质和碱性物质。 $K_{a1}K_{a2} > K_w$ 的 $NaHA$ ，溶于水后，溶液为酸性，称为酸性物质。 $K_{a1}K_{a2} < K_w$ 的 $NaHA$ ，则称为碱性物质。本文详细讨论了各近似式的推导过程和物理意义。关于 pH 计算，发现 $[H^+]_{x2}$ 式只适合酸性物质溶液，而 $[H^+]_{x4}$ 式只适合碱性物质溶液。对酸性物质和碱性物质溶液， $[H^+]_{x3}$ 式都可适用，但使用条件存在很大区别。本文内容对正确进行 $NaHA$ 溶液 pH 计算具有重要指导意义。

1 酸性物质 ($K_{a1}K_{a2} > K_w$) 溶液

首先，利用代数法比较各近似式数值的大小，可以得到如下结果

$$[H^+]_{x4} > [H^+]_{x3} > [H^+]_{x1} > [H^+]_{x2}$$

对于酸性物质，有 $K_{a1}K_{a2} > K_w$ ，因此，容易证明 $[H^+]_{x3} > [H^+]_{x1}$ 。其它相邻近似式， $[H^+]_{x4}$ 和 $[H^+]_{x3}$ ， $[H^+]_{x1}$ 和 $[H^+]_{x2}$ ，也很容易确定大小次序。

获得不同浓度的酸性物质溶液准确值 $[H^+]_T$ 和 $[H^+]_{x2}$ （比如，酒石酸氢钾溶液， $c = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时， $[H^+]_T = 1.965 \times 10^{-4}$ 和 $[H^+]_{x2} = 1.969 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；

$c = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时， $[H^+]_T = 1.29 \times 10^{-4}$ 和 $[H^+]_{x2} = 1.43 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ），比较 $[H^+]_{x2}$ 与 $[H^+]_T$ 大小，可得如下结论

$$[H^+]_{x4} > [H^+]_{x3} > [H^+]_{x1} > [H^+]_{x2} > [H^+]_T$$

如果溶液 $[H^+] = [H^+]_{x3} = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$ ，则可推导出 $[H_2A] = [A^{2-}]$ 和 $[H^+] = [OH^-]$ ，即溶液为中性 ($pH = 7.00$) 的荒唐结论。实际上，无论碱性物质还是酸性物质，严格来说， $NaHA$ 溶液 $pH \neq \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$ 。

酸性物质溶液中，浓度 c 越大，溶液 pH 越趋向 $\frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$ 。酸性 $NaHA$ 溶液 pH 范围为

$$\frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) < pH < 7.00$$

$[H^+]_{x4} > [H^+]_{x3}$ ，因此， $[H^+]_{x4}$ 是不合理的。酸性物质 $NaHA$ 溶液 pH 计算时，必须剔除 $[H^+]_{x4}$ 式。

作为合理的可实用的近似式，应该满足以下条件：1 有明确的物理意义，2 适用浓度区间尽量宽，低浓度稀溶液能应用更好，3 数学表达式尽可能简单。对酸性物质 $NaHA$ 溶液，容易判断， $[H^+]_{x3}$ 适用浓度区间最窄， $[H^+]_{x2}$ 适用浓度区间最宽， $[H^+]_{x1}$ 介于两者之间。

$[H^+]_{x3}$ 数学形式最简单，但适用浓度区间最窄，只有溶液浓度足够大时，才可以选择最简式 $[H^+]_{x3}$ 计算。 $[H^+]_{x2}$ 数学表达式较 $[H^+]_{x3}$ 复杂，但适用浓度区间宽，因此， $[H^+]_{x2}$ 可以在低浓度时得到应用。

酸性物质 $NaHA$ 溶液中， $[H^+] > [OH^-]$ ，则由质子条件式可推出， $[H_2A] < [A^{2-}]$ 。为保证 HA^- 为溶液主要型体（ $[HA^-] \approx c$ 要求），必须满足 $[H_2A] < [A^{2-}] < [HA^-]$ 。从 $[A^{2-}] < [HA^-]$ ，可得出 $[H^+] > K_{a2}$ 时， HA^- 为溶液主要型体。两性物质溶液，除去溶液浓度 c 极稀情形，通常 c 大于溶液氢离子浓度，则 $[H^+] > K_{a2}$ 条件可变为 $c \gg K_{a2}$ 条件。实例计算表明，只有 $c \gg K_{a2}$ 时，才能保证 HA^- 为溶液主要型体， $[H^+]_{x1}$ 才能满足氢离子浓度相对误差不超过 5% 要求。对于酒石酸氢钾， $c > 70K_{a2}$ 时， $[H^+]_{x1}$ 满足误差要求。对草酸氢钠， $[H^+]_{x1}$ 满足相对误差不超过 5% 时，则需要 $c > 113K_{a2}$ 条件。本论文采用可适合所有酸性物质 $NaHA$ 标准，将 $[H^+]_{x1}$ 适用条件定义为： $c \geq 120K_{a2}$ 。

对以下实例进行了计算： $c = 120K_{a2}$ ， $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-7}$ ， K_{a1} 分别为 1.0×10^{-1} ， 1.0×10^{-2} ， 1.0×10^{-3} ， 1.0×10^{-4} ， 1.0×10^{-5} ； $c = 120K_{a2}$ ， $K_{a2} =$

1.0×10^{-6} , K_{a1} 分别为 1.0×10^{-1} , 1.0×10^{-2} , 1.0×10^{-3} , 1.0×10^{-4} , 1.0×10^{-5} ; $c=120K_{a2}$, $K_{a2}=1.0 \times 10^{-5}$, K_{a1} 分别为 1.0×10^{-1} , 1.0×10^{-2} , 1.0×10^{-3} , 1.0×10^{-4} 。计算结果表明, $c \geq 120K_{a2}$ 时, 所有酸性物质溶液均可利用 $[H^+]_{x1}$ 获得溶液 pH 并且 $[H^+]_{x1}$ 相对误差在 $\pm 5\%$ 以内。

酸性物质 NaHA, 溶液呈酸性, 通常情形下, 质子条件式中 $[OH^-]$ 可忽略 (条件: $cK_{a2} \geq 20K_w$), 则

$$[H_2A] + [H^+] \approx [A^{2-}]$$

如果同时满足 $[HA^-] \approx c$, 则上式可改写为

$$\frac{[H^+]c}{K_{a1}} + [H^+] = \frac{cK_{a2}}{[H^+]}$$

$$\text{即 } [H^+]_{x2} = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}c}{c+K_{a1}}}$$

从推导过程判断, $[H^+]_{x2}$ 式只能用于酸性物质溶液 pH 计算。容易得出 $[H^+]_{x2}$ 式应用条件为: $c \geq 120K_{a2}$ 和 $cK_{a2} \geq 20K_w$ 。

关于 $[H^+]_{x2}$ 式适用浓度区间, 北大教科书^[2]认为 K_{a1} 与 K_{a2} 相差要较大, $cK_{a2} > 20K_w$; 武大^[1]和华东理工^[4]教科书认为, $[HA^-] \approx c$ 和 $cK_{a2} \geq 10K_w$; 华中师大教科书^[3]则认为 $cK_{a2} > 20K_w$ 和 $c < 20K_{a1}$ 。

需要指出, 若氢离子浓度相对误差在 $\pm 5\%$ 以内, 则上述教科书给出的适用条件存在缺陷。

例如, 草酸氢钠 ($K_{a1}=5.9 \times 10^{-2}$, $K_{a2}=6.4 \times 10^{-5}$) 溶液, $c=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 计算可得 $[H^+]_T=2.21 \times 10^{-4}$ 和 $[H^+]_{x2}=2.51 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 cK_{a2} 远大于 $20K_w$, 但与 $[H^+]_T$ 相比, $[H^+]_{x2}$ 相对误差接近 14%, 不满足近似计算要求。原因是草酸氢钠浓度不满足 $c \geq 120K_{a2}$ 条件。

考虑质子方程 $[H^+] + [H_2A] = [OH^-] + [A^{2-}]$, 如果溶液中可同时忽略 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$, 则有

$$[H_2A] \approx [A^{2-}] \text{ 或 } [H^+]^2 = K_{a1}K_{a2}$$

从而得到

$$[H^+]_{x3} = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

酸性物质溶液中, 有 $[H^+] > [OH^-]$ 和 $[H_2A] < [A^{2-}]$ 。推导 $[H^+]_{x3}$ 时, 溶液中满足 $[H_2A] \gg [H^+]$ 时, 就一定同时满足 $[A^{2-}] \gg [OH^-]$, 所以同时忽略 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 条件为 $[H_2A] \gg [H^+]$, 即

$$[H_2A] = \frac{[H^+][HA^-]}{K_{a1}} \approx \frac{c[H^+]}{K_{a1}} \gg [H^+]$$

可得判据 $c \gg K_{a1}$ 。

需要指出, $\sqrt{K_{a1}K_{a2}}$ 近似式用于酸性物质时要求满足 $c \gg K_{a1}$ 条件。物理含义对应 $[H_2A] \gg [H^+]$ 情形, 见图 1。

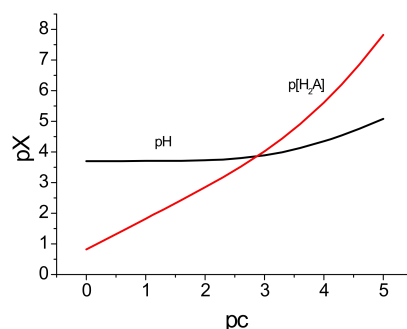


Fig.1 Curves of $[H_2A]$ and $[H^+]$ changing with c concentration in potassium hydrogen tartrate solution

图 1 酒石酸氢钾溶液中 $[H_2A]$ 和 $[H^+]$ 随浓度 c 变化的曲线

教科书给出的 $[H^+]_{x3}$ 应用条件: $c \geq 10K_{a1}$ ^[1,4]; $c > 20K_{a1}$ ^[2]; $cK_{a2} > 20K_w$ 和 $c > 20K_{a1}$ ^[3]。酒石酸氢钾溶液计算表明, $c > 14K_{a1}$ 时, $[H^+]_{x3}$ 满足相对误差不超过 5% 要求。假设 $c > xK_{a1}$ 时, $[H^+]_{x3}$ 满足相对误差不超过 5%。研究表明, x 数值与 K_{a1}/K_{a2} 比值有关, K_{a1}/K_{a2} 比值越小, x 值越大。 $K_{a1}/K_{a2}=4$ 时, 只要 $c \geq 20K_{a1}$, $[H^+]_{x3}$ 计算结果就满足相对误差 5% 要求。实际存在的酸性物质, K_{a1}/K_{a2} 比值远大于 4, $c \geq 20K_{a1}$ 判据成立。

例 1 计算 2.5×10^{-2} 和 $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酒石酸氢钾溶液 ($K_{a1}=9.1 \times 10^{-4}$, $K_{a2}=4.3 \times 10^{-5}$) 的 $[H^+]$ 。

解: $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, c/K_{a1} 大于 20,

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} = 1.98 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$7.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 满足 $cK_{a2} \geq 20K_w$ 和 c/K_{a2} 大于 120,

因此有

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}c}{c+K_{a1}}} = 1.87 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2 碱性物质 ($K_{a1}K_{a2} < K_w$) 溶液

首先, 利用代数法比较各近似式数值的大小, 得到如下结果

$$[H^+]_T > [H^+]_{x4} > [H^+]_{x1} > [H^+]_{x3} > [H^+]_{x2}$$

各近似式适用浓度区间范围由宽到窄的顺序

为: $[H^+]_{x4} > [H^+]_{x1} > [H^+]_{x3} > [H^+]_{x2}$ 。

碱性物质 NaHA 溶液 pH 范围为

$$7.00 < \text{pH} < \frac{7}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

溶液氢离子浓度不可能小于 $[H^+]_{x3}$, 所以必须

剔除 $[H^+]_{x2}$ 式。实际上， $[H^+]_{x2}$ 式只适用酸性物质溶液。 $[H^+]_{x4}$ 比 $[H^+]_{x3}$ 数学表达式复杂，但 $[H^+]_{x4}$ 使用浓度区间更大，因此， $[H^+]_{x4}$ 可以在更小的浓度时得到应用。 c 足够大时，可采用最简式 $[H^+]_{x3}$ 。

对于碱性两性物质溶液，有 $[H^+] < [OH^-]$ 和 $[H_2A] > [A^{2-}]$ 。满足 $[HA^-] > [H_2A] > [A^{2-}]$ 条件时， HA^- 为溶液主要型体。从 $[HA^-] > [H_2A]$ 可推出 $[H^+] < K_{a1}$ 条件，即

$$\frac{K_w}{[OH^-]} < \frac{K_w}{K_{b2}}$$

即 $[OH^-] > K_{b2}$ 条件。通常情形下，溶液中有 $c > [OH^-]$ ，因此， $[OH^-] > K_{b2}$ 条件可变为 $c \gg K_{b2}$ 条件。实际上，只要 $c \geq 120K_{b2}$ ， $[H^+]_{x1}$ 式近似结果就满足相对误差 $\pm 5\%$ 要求。

碱性物质溶液，通常情形下， $[H^+]$ 可忽略（ $cK_{b2} \geq 20K_w$ ），如果同时满足 $[HA^-] \approx c$ ，从质子平衡 $[H^+] + [H_2A] = [OH^-] + [A^{2-}]$ ，可推出

$$[H_2A] = [OH^-] + [A^{2-}]$$

$$\frac{[H^+]c}{K_{a1}} = \frac{cK_{a2}}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

$$\text{即 } [H^+]_{x4} = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}c + K_{a1}K_w}{c}}$$

$[H^+]_{x4}$ 只能用于碱性溶液，适用条件为 $cK_{b2} \geq 20K_w$ 和 $c \geq 120K_{b2}$ 。容易证明， $[H^+]_{x4}$ 可改写为下式

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{b1}K_{b2}c}{c + K_{b1}}}$$

$[H^+]_{x4}$ 式物理意义清晰，1 溶液呈碱性， $[H^+]$ 可忽略不计；2 酸式解离和碱式解离都很小， $[HA^-] \approx c$ 。满足上述两条件，就可用 $[H^+]_{x4}$ 式计算溶液 pH。图 2 清楚表明，碳酸氢钠溶液中，浓度较大时， $cK_{b2} \geq 20K_w$ 和 $c \geq 120K_{b2}$ 时，可用 $[H^+]_{x4}$ 式计算溶液 pH。

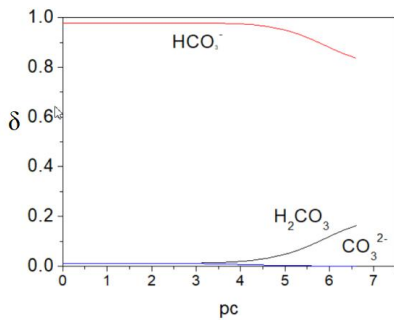


Fig.2 Curves of the distribution fraction of various types changing with its concentration in $NaHCO_3$ solution

图 2 $NaHCO_3$ 溶液中各型体分布分数随其浓度变化的曲线

例 2 计算 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} NaHCO_3$ 溶液 ($K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$) 的 $[H^+]$ 。

$$\text{解: } [H^+]_{x4} = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}c + K_{a1}K_w}{c}} = 8.09 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_{b1} = K_w/K_{a2} = 10^{-3}/5.6 \text{ 和 } K_{b2} = K_w/K_{a1} = 10^{-7}/4.2,$$

$$\text{则 } [OH^-] = \sqrt{\frac{K_{b1}K_{b2}c}{c + K_{b1}}} = 1.24 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 时, 满足 } c \geq 120K_{b2} \text{ 和}$$

$cK_{b2} \geq 20K_w$ ，因此，与 $[H^+]_T = 8.14 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 比较， $[H^+]_{x4}$ 满足相对误差 $\pm 5\%$ 要求。

考虑质子方程 $[H^+] + [H_2A] = [OH^-] + [A^{2-}]$ ，如果可同时忽略 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ ，则有 $H_2A \approx [A^{2-}]$ ，得到下式

$$[H^+]_{x3} = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

可改写为下式

$$[OH^-] = \sqrt{K_{b1}K_{b2}}$$

碱性溶液中，有 $[H^+] < [OH^-]$ 和 $[H_2A] > [A^{2-}]$ 。推导 $[H^+]_{x3}$ 时，只要满足 $[A^{2-}] \gg [OH^-]$ ，则一定同时满足 $[H_2A] > [H^+]$ 。 $[A^{2-}] \gg [OH^-]$ 条件，即

$$[A^{2-}] = \frac{[HA^-]K_{a2}}{[H^+]} \approx \frac{cK_{a2}}{[H^+]} \gg \frac{K_w}{[H^+]}$$

可得判据 $cK_{a2} \gg K_w$ 。

由 $K_{b1} = K_w/K_{a2}$ ，判据 $cK_{a2} \gg K_w$ 可改写为 $c \gg K_{b1}$ 。对照酸性物质，可得 $c \geq 20K_{b1}$ 判据。 $NaHCO_3$ 溶液， $K_{b1} = 1.8 \times 10^{-4}$ ， $c \geq 20K_{b1}$ 时， $[H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$ 计算结果满足相对误差 $\pm 5\%$ 要求，验证了判据的可靠性。

3 结论

$NaHA$ 可分为碱性物质 ($K_{a1}K_{a2} < K_w$) 和酸性物质 ($K_{a1}K_{a2} > K_w$)， $NaHA$ 溶液氢离子浓度计算（相对误差 $\pm 5\%$ 以内）可分类进行。

1) 碱性物质，满足 $c \geq 120K_{b2}$ 时，

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}(K_{a2}c + K_w)}{K_{a1} + c}}$$

满足 $cK_{b2} \geq 20K_w$ 和 $c \geq 120K_{b2}$ 时

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{b1}K_{b2}c}{c + K_{b1}}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}c + K_{a1}K_w}{c}}$$

满足 $c \geq 20K_{b1}$ 时，

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

2) 酸性物质，满足 $c \geq 120K_{a2}$ 时，

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}(K_{a2}c + K_w)}{K_{a1} + c}}$$

满足 $cK_{a2} \geq 20K_w$ 和 $c \geq 120K_{a2}$ 时

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}c}{c + K_{a1}}}$$

满足 $c \geq 20K_{a1}$ 时，

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

参 考 文 献

- [1] 武汉大学主编. 分析化学上册[M]. 6 版. 北京: 高等教育出版社, 2016
- [2] 彭崇慧, 冯建章, 张锡瑜, 李克安, 赵凤林. 分析化学[M]. 3 版. 北京: 北京大学出版社, 2014
- [3] 华中师范大学, 东北师范大学, 陕西师范大学等. 分析化学上册[M]. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2018
- [4] 华东理工大学, 四川大学. 分析化学[M]. 7 版. 北京: 高等教育出版社, 2018

The pH Approximation Formulas of NaHA Solution: Their Derivation Processes, Applicable Conditions and Physical Meanings

LIU Qing^{1a} WANG Hai-shui^{1b**} CHEN Chao^{2**}

(1a. Analytical and Testing Center, 1b. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. College of life Sciences, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract Approximate calculation of the pH of NaHA solution is an important part in analytical chemistry, but the derivation processes, physical meanings and applicable conditions of the pH approximation formulas are not demonstrated in detail in current textbooks. In this paper, the derivation processes and physical significances of various pH approximation formulas are described in detail. The pH approximation formula with incorrect physical meaning and that with no practical value are eliminated. According to the acid-base properties of NaHA, the conditions for use of the pH approximation formulas are discussed and simplified. This paper is of great significance to the calculation of pH value of NaHA solution. The computation results demonstrated that some formulas are wrong and they should be disabled, it is suggested that the related wrong statements in textbooks should be corrected

Keywords Amphiprotic substance; NaHA; pH approximation formula; Physical meaning