PB20030823黄俊铭

首先，也许有现在去公式化学习的原因，这项工作本身的意义在我看来是不大的。比较哪一种近似公式的近似程度最好？如果是对于更复杂的数学问题（比如积分、解微分方程）也许是有必要的，但在能轻易算出来准确结果的情况下仍要用近似公式，属实是吃力不讨好。

那么，如果不讨论工作的价值问题，仅考虑其研究结果，本文确实是非常细致地计算了四种公式的适用范围，最后的结论也比较清晰简单，但似乎所用的三个确定公式使用条件的不等式似乎是有所交叉的，这导致对于近似公式的使用仍有一些不便，私以为如果能用图像（比如一种类似c-Ka1-Ka2的“相图”）标示不同条件下公式的适用区间能够得到更加清晰的结果。

其次，在[H+]x4>[H+]x3>[H+]x1>[H+]x2>[H+]T之后，论证如何选择合适的公式的问题时，本文论证的思维似乎比较跳脱，逻辑不是非常清晰，论证在几个公式上来回横跳，至少我被绕进去了。之后关于碱性物质的论述也有类似的问题。

PB20030886施响

本文非常细致地利用氢离子的四类近似公式与准确式分别在NaHA为酸性物质和碱性物质的情况下定量分析比较获得各类近似公式的适用条件。非常让人眼前一亮的点是不仅给出了公式的适用条件和准确性，还给出了适用浓度区间大小的比较。同时，作者在严谨论证近似式的过程中着重强调其是否具有明确清晰的物理意义，但是在行文过程中并没有很清晰地表述清楚什么叫做近似式的明确物理意义，这还需要作者进一步的点明。文章最后的总结给出了公式的适用条件和适用范围，对称性的结论是很自然的结果。文章结构逻辑清晰，先提出四个近似公式再分酸性物质碱性物质分别推导并计算获得适用条件，逻辑清晰，有理有据，在推导结束后也能给出实际例子支撑推导结论的正确性，最后的结论表述明确清晰。但是也存在一些小问题，比如有些地方漏单位“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 mol⋅L-1时，[H+]T=1.965×10-4和[H+]x2=1.969×10-4 mol⋅L-1”，还有上文提及的对于作者自己强调的“明确物理意义”在文章内缺少相关阐述。

（最后有点个人疑问，5%的相对误差是否有些太大了，文章给的两个例子都是可以精确计算得到结果为什么还要使用近似式，若是为了简化计算，这样的例子就少了些说服力，应该举一些非常复杂的体系，不得不使用近似计算，不然这样的近似式就显得有些画蛇添足了）

PB20030776王浩

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5%）有重要指导意义。

三论文的优点

总结了主流教科书上的对于修约条件的看法，指出其中的缺陷。

四 重点问题

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。此处应该予以适当的说明，让读者清晰理解不同近似式的不同点。

五次要问题

文章中的图表像是刻意为之，但是如若是为了给与读者直观的认识为何不在其他关键计算附上图表，就比如“适用浓度区间最窄，[H+]x2适用浓度区间最宽”这个问题。建议给出其他关键计算的图表。

六推荐意见

建议修改后录用

PB20000154奚植锴

一 逻辑不自恰

文中说酸式时氢离子浓度不可能大于三式 故四式不合理舍去，照这个逻辑应将一二三四均舍去，因为算出氢离子浓度均偏大，这样就不需要近似式了，本论文毫无意义，可见.该逻辑十分荒谬。

当然还是对传统课程体系进行了一些有益的补充，对其有一定积极意义

PB20030845姚孟喆

本论文从两性物质NaHA的氢离子浓度的近似入手，验证了数种近似公式的近似效果，并寻找公式的物理意义与适用条件，论述较为全面，对传统的教材有所批判和改进，最终做好了归纳总结方便学生们使用，整体结构内容良好，其中分类归纳验证的部分不仅很有实际意义，而且也可供其他人参考此结构。

论文第一部分为酸性物质NaHA的讨论。在以0.001M草酸氢钠溶液为例时，论文指出，由于分析浓度和二级电离常数相差不够大，故近似计算式2失效，这里对传统教科书的近似公式提出了挑战。同时在本部分开头指出了近似计算式4的缺陷，认为应当剔除。此处若能指出近似计算式4的适用范围，哪怕较小，也使得论文内容更加丰富。本部分最后指出了近似计算式3得适用范围，因式3非常简便，故指出其适用范围有较高得实际价值。

第二部分为碱性物质NaHA的讨论。与酸性物质时不同，论文指出此时近似计算式4的适用浓度范围更广，物理意义明确，虽然式4稍显复杂，但由于物理意义清晰，使用时会较方便，故实用价值大。但第二部分的实际举例与第一部分相比稍显不足，仅仅使用了稀碳酸氢钠溶液一例，而第一部分举了两级电离常数相近的酒石酸为例，非常具有代表性。此外，本文中也绘制了一些图像，不妨继续添加“各近似式计算的近似质子浓度与NaHA分析浓度关系图像”，使得论述更加直观。

综上，本文论证逻辑严密，结构清晰，除上述不足外，整体良好，稍作修改，将论述中心更加突出即可。

PB20030758周怡昊

该文章是针对二元酸酸式盐水溶液PH的近似计算公式的汇总研究，旨在综合讨论各个公式，并给出推导过程。就研究得出的结论而言，该文章顺利推导、归纳、总结了这类水溶液[H+]的各种近似公式，并给出了与之相符的使用条件。对于分析化学课程中出现的这类初等问题，确实具有一定提纲挈领的作用。文中还较多地使用了实际情境的例子来佐证观点，以数据来增强可靠性，是合适的做法。

另外，该文章的论述过程比较新颖地使用了一种排序的手段——比较各个公式算得的[H+]的大小关系，并将其运用于解释某些公式为何只能在酸性/碱性的条件下使用。此又不失为一种想法。

然而，该文章在架构组织方面恐仍可商榷：

一是对公式适用条件的解释。其中一个，[HA ]≈c，这一贯穿所有公式的重要近似的成立条件，在最初只是被不经意地直接给出（“易得”），且是作为[OH-]忽略不计的附加条件出现；随后竟在另外一个公式中才给予解释。这一组织方式对推导框架的搭建有不利影响。

二是对酸碱的分别说明。通过该文章的推导，我们很容易发现，酸性与碱性情况下的推导，区别基本只在于主体物种的替换，即核心推导思路并无差异。然而文章却花费了几乎相同的篇幅来说明碱性的情况，对这两种情况看得过于割裂了。宜将部分论述替换以加强阐述两种情况下近似公式的联系。

三是推导的数学简洁性。这是我认为该文章缺失的最大一点。实际上，通过文中给出的公式1，经过特定的数学近似，不需要直接对质子守恒式处理，就可以变化得到其他各个近似公式，且该数学近似与物理意义非常吻合。文章旨在提供用于教学的推导过程，然而未免写得过于冗长而且割裂，不利于直观地理解。不妨以将近似过程的实际意义用以解释数学过程的含义，以成为加强理解的手段而非推导的必要步骤。借此还可以进一步提高论述的框架鲜明性。

PB20030822龚骁儒

本文作者针对现存常用教科书的氢离子浓度计算公式，根据5%的误差要求与不同 、不同浓度下的情况进行分类讨论，对原有的公式适用条件提出了合理质疑，切利用Matlab辅助下的计算来证明了自己划定的条件的适当性。在原有的基础下有所创新。作者先根据 的大小划分出酸性物质与碱性物质，再巧妙利用[H+]x3=

舍弃掉不适用的氢离子浓度公式，这种分类讨论的思想逻辑清晰严谨，是很好的计算讨论方法，值得称赞。然后，作者恰当地指出了常用教科书中给出的适用条件的不当之处，并给出了自己的判据与不同浓度下的适用公式，有自己的创新点与思想，并为教科书的修正与更新提出了很好的建设性意见。

PB20030836黄志尧

尊敬的邵老师您好，以下是我对这篇论文的一些想法：

本文从四个近似公式出发，具体谈论他们在NaHA体系中的应用。首先就主题而言，对于一个简单体系，我认为没有必要大费周折的做一些细节到近乎繁琐的的讨论。摘要中提到“本文…有重要指导意义”，我认为没有人会为了解析这样一个简单体系来查找文献，有条件查文献，就有条件用精确手段求解，求解的简单使得近似公式的简化意义丧失殆尽，尤其是对于一个复杂的近似公式系统。我猜测，可能缺乏礼貌地猜测，这样的论文存在地意义仅仅在于为它的同类提供参考，它们一起，组起一座华丽的大厦，仿佛为后来人准备好了解决问题的完整方案。总之读完标题和摘要后我决定快速读完，草草了事。

我很顺利地读完了正文的引入部分，来到对酸性物质溶液的讨论。在比较[H+]x2与[H+]T大小的部分，作者采用举例进行证明，显然是不够充分的。我试图用严格的数学手段证明[H+]x2大于[H+]T­，发现很困难，就用cadb里所有符合“酸性物质”的数据进行推导与计算，发现在浓度大于1e-15时，对数据库里这些酸式盐，该式均成立。

包括此处，作者大量使用了这样的证明方式，我都总感觉隐隐不安，不知是不是分析化学的惯例。学数学时许多看似正确的结论都有反例，让人不相信直觉与简单的代入特例验证，也许是实际中情形没那么复杂，没那么多特例吧！想到实际，就想到我绝不会参考这样的文章，我就放下心来，当他们的这种证明都对。

磕绊了一下后,我继续跟进作者的思路，发现接下来一段有些晦涩：*如果溶液[H+]=[H+]x3=，则可推导出[H2A]=[A2-]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pH¹（pKa1+pKa2）。*

*酸性物质溶液中，****浓度c越大，溶液pH越趋向******（pKa1+pKa2）****。酸性NaHA溶液pH范围为*

*（pKa1+pKa2）<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。*

仔细看了许久，这段话的大概是在说：Hx3>Hx1 ,HX4>Hx3 因此公式四不行。

这里人为地在”1”与”4”之间加上分界”3”,再来说”4”不能与”1”划等号，为什么不直接从“4”大于“1”入手，而要用“4”>“3”>”1”绕一圈再来论证？且不提上述的瑕疵，后文给出了近似式4的推导，明确有碱性要求，在物理意义非常明确的前提下，再来用数学推导说明，我认为是没有必要的。我认为有益的方式应该是这样的：将物理意义翻译为数学语言，从数学推导结论，再得到物理含义。单纯的为数学而数学，似乎是多余的。由此，包括接下来的很多推导和讨论，好像做着数学与物理的游戏，带着读者的思路一圈圈走着，感觉很有道理。

接下来给出一个关键数据“120”，我没能弄明白120来自何处，感觉跟不上作者的思路。

*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≥120Ka2。*

碱性溶液部分与酸式溶液部分对应很好，结构非常工整，结论部分自然是上文的总结，我觉得可能加上一些贯穿始终的假设：HA-为主要组分、c大于[H+]，会显得更完备。这也让我不由得想：如果HA-不为主要成分，又是一篇论文啊，而且以我一个刚接触分析化学的大学生的能力，照葫芦画瓢，咬咬牙或许也能憋出来，只是这个活，不让人跃跃欲试。

总之，看完全文后感觉恍然若失，或者是我的学习能力不足，背景知识不够，没能挖出足够的价值来学习。我只是禁不住想：可能时间会有更好的归宿吧。

PB20030764张云芃

本文主要内容：讨论了NaHA的PH的公式推导以及其物理意义

本文优点：推导公式过程详细，易懂。对于教材上的判据给出了明确的物理意义解释，具有广泛指导意义。

本文缺点：本文已经足够详细，很难再有能够修改的余地。本人拙见：在结论部分，列举判据的时候可以考虑附上其物理意义，比如

碱性物质，满足*c*≥120*K*b2时，（酸式解离和碱式解离都很小[HA-]≈*c*）括号内为可附加内容

[H+]=一个公式

这样做的好处是：即使学生一时忘记具体公式，通过该物理意义也可以迅速推导出来。

本文的推导的确详细，但也有难以耐心通读的读者希望快速熟悉推导过程，所以我建议再进行一个简版的推导过程，这里的简版指的是不要文字说明，只用列出各种条件下的假设关系和核心方程即可。

PB20030735彭佳辉

该文讲述了NaHA溶液各种pH近似式的推导过程和物理意义，讨论和修正了各近似式的使用条件，对NaHA溶液的pH计算具有一定的指导意义。首先，该文详细的分类讨论了各种情况下NaHA各近似式的适用条件，条理清晰，逻辑明了。但是，该文在论证各式的适用条件时缺乏具体的定量推导过程，只有定性的论述，论证不够有力，仍然会给喜欢思考的师生带来困扰。例如在推导酸性溶液适用公式时，对近似式数值大小的排列和相关论证，并不能支撑接下来各式适用浓度区间与舍取的结果。在对的适用条件定义时，仅凭前两例并不能支撑该结果。愚以为，该文还不足以收录，需要进行修改。

PB20081600伍旭明

作者您好：

在阅读了您的稿件之后，作为一名审稿人或者说读者，我有一些不成熟的建议，您可以作为参考：

1.**“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 mol⋅L-1时，[H+]T=1.965×10-4****和[H+]x2=1.969×10-4 mol⋅L-1；*c*=1.0×10-3 mol⋅L-1时，****[H+]T=****1.29****×10-4****和[H+]x2=1.43×10-4mol⋅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”**

在读这一段话时我感觉很疑惑，为什么能够通过一组数据得到氢离子准确浓度和近似公式浓度的大小关系呢？而且[H+]x2是[H+]x1二次近似的结果，为什么反而更加接近准确值呢？这是我的一点困惑，建议您可以给出一个数学推导或者通过MATLAB作图得到大小关系的比较，这样可能会更加直接且更具有说服力。

2**.“[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。”**

**“溶液氢离子浓度不可能小于[H+]x3，所以必须剔除[H+]x2式。”**

文章在后续给出了[H+]x3的适用条件，那么在这个适用条件下，[H+]x4能不能再给出一定的限定条件使之成立呢？酸性物质的[H+]x4比它的[H+]x3要大，而[H+]x3比真实值要大，那[H+]x4的的误差肯定比[H+]x3要大，但是能不能保证误差也在百分之五以内呢？应该是可以的，不过[H+]x3的表达式更加简洁，计算简单，而[H+]x4的表达式更复杂，且误差更大，计算这个没有意义，所以在考虑酸性物质时可以不用考虑该公式。这样解释或许会更容易让人接受些，碱性物质也同理；

我认为您可以多增加一些图像，表现近似氢离子浓度和精确氢离子浓度的差别，这样能更直观的体现结果。

PB20030821葛兴祥

本文通过细致的计算和比较，对日常教科书中常见的求溶液pH值的近似公式的使用条件做了更为细致的分类，以更好的满足人们在计算时对准确度的要求。其中得出的结论对我们确实有一定的借鉴意义。此外，其细致的计算过程，结合实例以及多种版本的教科书进行论证，这种钻研的精神值得我们在日常的学习和科研中学习。

本文的优点，计算细致，通过实例的论证，加上图像的直观表达，得出了一定的结论，确实有可行之处。尤其是当我们没法利用软件进行精确计算时，给我们提供了一个很好的，而且更加准确地计算方法。此外，还对各计算公式的物理意义进行了表述，感觉这一点很好。

本文的缺点感觉把简单的问题弄得过于复杂了，本可以用更好的方法精确计算（文章中也说了可以用matlab精确计算），而且也不需要记住这么多的不同使用条件下的公式。此外，推导过程虽然很细致，但有一点让人看不下去。对这些近似公式进行如此细致的分类，感觉其实没有太大的必要。

总的来说，本文理论上比较好，但实际运用中感觉没有太大的必要。很难让我完全接受。

PB20030908 孙逸豪

不难看出论文《NaHA溶液pH近似公式的推导、物理意义及适用条件》中对于NaHA作为酸性物质()与作为碱性物质()的讨论十分对称，所以只需讨论一种情况即可，本文就NaHA作为酸性物质的情况讨论该论文中可能存在的问题。

我认为论文中对于NaHA作为酸性物质时溶液[H+]的近似公式的讨论没有逻辑上的问题，但在最后总结近似公式的适用范围时存在不严谨的地方：

2) 酸性物质，满足c≥120Ka2时，

满足cKa2≥20Kw和c≥120Ka2时

满足c≥20Ka1时，

可以看出第三个公式的适用条件与第一、二个公式的适用条件并不是互补关系，这会让读者误解。例如论文中举的例子：

例1 计算2.510-2和7.510-3molL-1酒石酸氢钾溶液(Ka1=9.110-4，Ka2=4.310-5)的。

解：2.510-2 molL-1时，c/ Ka1大于20，

==1.9810-4 molL-1

7.510-3molL-1时，满足c Ka2≥20Kw和c/ Ka2大于120，因此有

==1.8710-4 molL-1

这个例子中两个浓度似乎同时可以使用=，但只有7.510-3 molL-1如此，因而带给读者阅读困扰。

同时，我认为允许相对误差设定为5%这个前提条件显得有些不合理，因为相较于滴定过程的误差而言5%显得太大，因此论文中推导的的近似公式只能作为精度要求不太高时的计算手段，判断体系pH 的大致范围。

之所以说5%误差设定太大，不妨看一下论文中这一段的表述：

为保证HA-为溶液主要型体（[HA-]c要求）……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*≥120*K*a2。

对以下实例进行了计算：*c*=120*K*a2，*K*a2=1.0×10-7，*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*=120*K*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*=120*K*a2，*K*a2=1.0×10-5，*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*≥120*K*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±5%以内。

虽然此时[H+]x1相对误差满足条件，但不难计算得出当*c*=120*K*a2，*K*a2=1.0×10-7，*K*a=1.0×10-5，溶液中[HA-]的分布分数仅有82.5%，这显然不满足论文中所说的“[HA-]c要求”，但因为允许误差大，近似公式得以适用。

观察=，只要c较大（c≥120*K*a2）且较小， [HA-]的分布分数在较大范围内变化的时候均可以满足5%的相对误差满足条件，这就一定程度上失去了其化学意义——因此我认为5%的允许误差过大。若想获得溶液更为精确的，要么进一步限制近似公式的适用范围，要么直接使用计算机软件精确求解。

PB20030910 王怀宇

**简介：**

本文针对各个教材中NaHA类型的的电解质电离的氢离子平衡浓度近似公式进行了分析，并且讨论了突通公式进行近似的优劣。在此基础上，还对不同的近似公式的使用条件进行了讨论和修改，得到了标准统一，适用范围更广的近似条件，为这种体系的pH提供了统一的估算方法，同时解答了乐于思考的师生的困惑。

**论文的优点**：

本论文层次分明，思路清晰：将溶液分为酸性和碱性两种情况，从四个不同公式出发，首先通过比较大小对四者的近似精确度进行了比较，得到四个近似公式的精确度优劣。然后确定讨论的区间，排除无法使用的公式。最终再使用质子条件式，从溶液中含量最小的项开始，讨论是否能够舍弃，和能够将其舍弃的近似条件。并且在关键条件的讨论上，进行了一些数字实验。以条件从c>120\*Ka2为例，使用了范围较广的数据进行验算，涵盖了大部分二元酸的电离常数能够取到的范围。

**重点问题**：

本文的问题主要集中在一些结果没有呈现或者没有很好的呈现，和一些重要的数据缺乏解释。

1. 在对于近似条件的讨论中，可以在表格中罗列近似公式算得的氢离子浓度，和解方程的结果，以及他们的相对误差。例如在对于c>120\*ka2的讨论中，可以罗列实验所得的数据，而不是给出“误差都在5%以内”的结论。这样可以更加有力的证明结论的可靠，并且清楚的显示出误差的变化趋势。同样的，在对于Ka1/Ka2越小，则x的值越大的讨论中，可以给出某一个或者几个比较有代表性的条件（比如，Ka1数量级远大于Ka2，Ka1和Ka2较接近等条件）来具体展示x值的变化
2. 关于酸溶液的第三个近似式c>20\*Ka1，仅提到了其来源于教科书，但是并没有给与细致的讨论，导致满足这一条件但是与其他近似公式像差较大的情况可能发生。

比如，取Ka1=1e-5 Ka2=1e-6（即当Ka1和Ka2比较接近的时候）。虽然其偏差仅达到2%~3%，小于所给的5%，但仍然会让人感到疑惑。

1. 对于文献中出现的误差小于5%这一重要数据，文章并没有予以讨论，却用其作为标准，对近似是否合理进行判断，有待商榷。在滴定的允许误差仅有千分之二的化学分析中，5%是非常骇人听闻的。需要从不同的方面（比如不会对终点误差造成大的影响，用这种方法计算滴定终点的误差仍然在可接受范围内等）对这一数据的来源进行讨论。

**次要问题**：

1. 图标过少，可以增加一些图表，使数据更直观。
2. 可以增加一些对其使用价值的讨论，以指导分析化学家或者学生们将这一优秀的，比较普适的近似方法推广到实践中去。

**推荐意见**：

做小修改后可以录用。

PB20030755王建平

本文中作者以NaHA的酸碱性为标准分别讨论了四种溶液pH计算公式的适用范围，并结合MATLAB计算准确结果将氢离子浓度相对误差控制在5%以内，并对部分近似式的适用范围做了修正，在近似计算中具有一定的意义。

但本文存在如下不足：

1、[H+]x2与[H+]T的大小关系比较部分论述不够充分，仅通过对酒石酸氢钾溶液的几组浓度进行计算无法说明该不等式的普遍适用性。

2、[H+]x1适用条件*c*≥120*K*a2的推出不够充分，未充分说明120为一合理的上界，不具有普遍性，应对其普遍性加以详细论述。

3、*cK*b2≥20*K*w中系数20的由来不够明确。质子条件式中[OH-]可忽略的所谓“通常情况”表述不清楚，应加以详细论述。

总的来看，虽然存在部分问题，但作者所采用的讨论思路可资借鉴，在此基础上对部分教材中计算公式错误适用条件的修正具有一定的指导意义，因此对本文予以接收。

PB20030912文康民

本文对NaHA溶液pH计算近似式中各种近似手段作了论证，统一了目前各大教科书中的出入，这一点对于分析化学教学有积极意义。但文中还存在逻辑和语言上的一些问题，具体如下：

1. 作者认为在酸性溶液中必须剔除[H+]x4式，但当*c*较大时，[H+]的计算误差仍可小于5%。考虑到算式简便性，才更应选择[H+]x3式。作者在此处使用的“必须剔除”用词不当，应当补上算式简便性理由。
2. 在第1节中，为保证HA-为主要型体和计算精度下，应有[A2-]<<[HA-]，而非[A2-]<[HA-]，作者在此的符号运用不严谨。
3. 作者在两节的讨论中，都避开了*c*很小的情形，且未说明*c*很小的具体数学表达形式，这方面可考虑增补内容。
4. 在第1节中，作者先是用代数法给出[H+]x2式适用浓度区间最宽的结论，但在后续条件推导时，[H+]x2式的限定条件反而比[H+]x1式多，这二者是否互相违背？第2节中也有类似问题，建议作者可以补充一些说明。
5. 建议作者在图1和图2上的pc轴上标注出各限定条件对应的pc区间，以增强直观性。
6. 文章在各近似式的证明和结构编排上比较混乱，如第2节在推导[H+]x4式与[H+]x3式中插入例题，打乱了逻辑线。建议作者可以按浓度适用范围宽窄顺序逐一证明。

PB20030778张磊

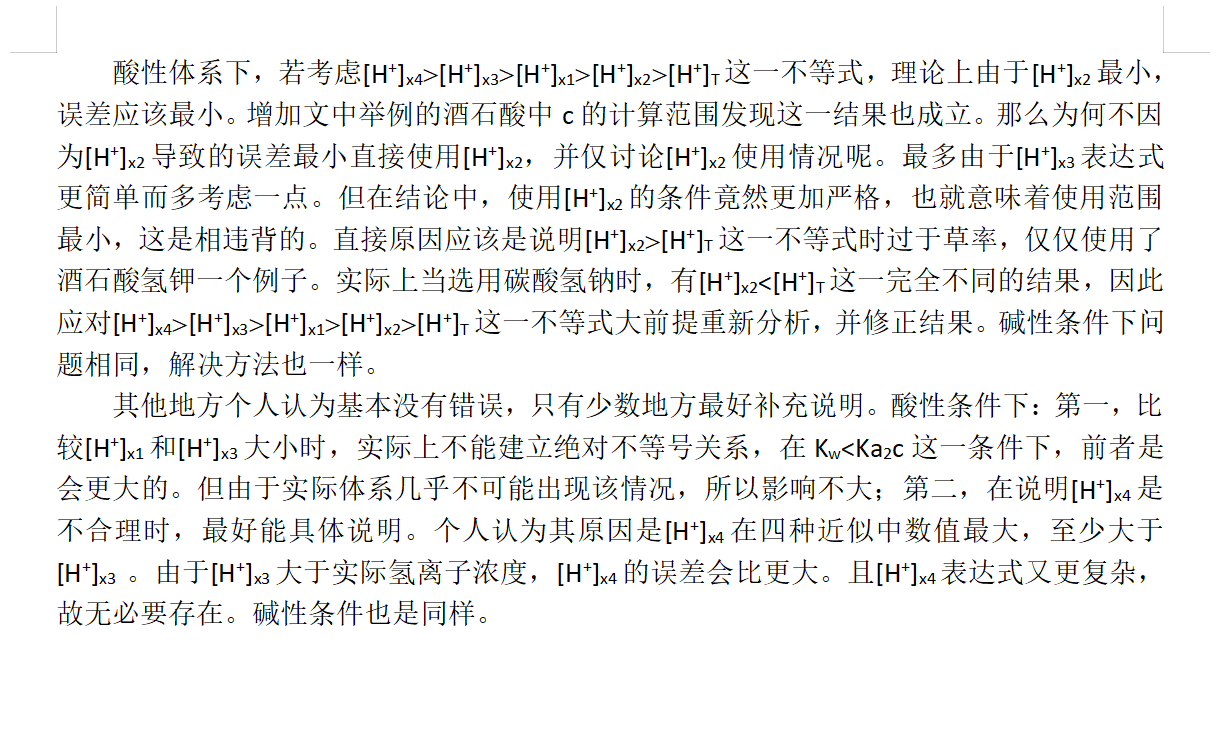
1.比较[H+]x2与[H+]T大小时，仅举出酒石酸氢钾溶液中[H+]x2>[H+]T的例子来论证酸性物质溶液中二者的关系，证明不充分。

2.文中论证[H+]>*K*a2条件可变为*c*>>*K*a2条件时的论述为“除去溶液浓度*c*极稀情形，通常*c*大于溶液氢离子浓度”，该论述不能证明两者等价。

3.论述[H+]x1满足条件时，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*≥120*K*a2， 缺乏对该条件的来源论证，只是举出数据计算体现该条件的可行性。

1. 对[H+]x2式应用条件*c*≥120*Ka2*和*cK*a2≥20*Kw* 论证不足，文中举氢氧化钠的例子论证*c*≥120*Ka2* 条件的必要性，缺少对*cK*a2≥20*Kw* 的必要性的举例。
2. 对[H+]x4用于碱性溶液适用条件为*cK*b2≥20*K*w和*c*≥120*K*b2 的证明不足，仅用图表举例。
3. 文中的例一没有与真实的氢离子浓度进行比较，无法体现应用条件的正确性。

PB20030784吴毅彬



PB20030731 柳毅杰

1.文中对于误差的结果几乎都只是简单说明是小于5%（除例2），很少有真正计算出结果与真值比较的地方，此处可以稍作改进。用数值计算更加清晰表明工作成果较前人的进步会使文章更具说服力。

2.文章旨在说明近似公式的推到、物理意义，但在推导过程中，并未解释清楚近似公式限制条件的由来，如对于[H+]x1 的使用条件 c≥120Ka2，并未能很好解释c≥120Ka2 的物理含义。这与前人的工作相比并没有很好的创新性。

结论：虽然文章存在些许有待改进的方面，但可以作为传统教材的补充材料，对相关部分进行修改以及解释说明。不过文中也提及使用MATLAB等手段是可以计算出[H+]的准确值的，那么在算力强大的计算机高度普及的今天，是否还有必要利用一系列近似公式得到一个相对不准确的结果呢，我认为这是值得思考的。

PB20030818张郅衔

本论文针对NaHAc 溶液 pH 的求法，给出了四条近似式并分析了其具体适用环境。其中 x1 式精度最高，与精确值相比仅作近似[𝐻𝐴+]=𝑐，在此基础上，x2 式作近似𝐾𝑤/𝑐 =0;x4式作近似𝐾𝑎1/𝑐 = 0，x3 则同时作上述两条近似，分别得到了适用面不同、精确度不同的简化公式。论文详细分析了在酸碱条件下不同近似公式的推导过程及适用情况，并由几个近似浓度大小关系推出了结论：x4 式在酸性物质的情况下不适用；x2 式在碱性物质的情况下不适用。

此外，论文根据近似值相对误差范围进行计算分析，批判性地采用了了各大教材的结论，给出了具体浓度对应的计算式，实际上是根据最大允差来判断各个近似是否能够影响判据。例如，在酸性物质中满足 cKa2≥20Kw，相当于忽略 Kw 不足以引起超过允许值的偏差，这时就可以用 x2 式代替 x1 式来简化计算。根据论文结论，只要将已知浓度带入合适的公式中，就能得到符合要求的结果。论文列举了几种物质溶液的计算偏差的计算结果，结果令人满意。

本论文的不足之处有以下几点：

a. 实际上，论文中提到的所有近似公式都是对 x1 式的近似。而 x1 式的计算并不复杂。以简化计算为目的，对浓度大小进行判据，其最终净计算量可能大于直接使用 x1 式

b. x1 式本身存在缺陷，首先，c>>Ka2 并非包含全浓度范围；其次，对于一元弱酸盐，可视其 Ka2=0，必定满足 c>>Ka2 和 Ka1Ka2<Kw 的情况，但由于 Ka1 的大小任意，近似[𝐻𝐴+]=𝑐不一定成立

c. 由于作了多步近似，论文由计算值大小直接比较适用范围的做法欠妥当。例如，论文中提到“[H+]x2 适用浓度区间最宽，[H+]x1 介于两者之间”与结论矛盾。

PB20030741 杨凯文

本文从推导，物理意义以及适用条件的角度展开，对NaHA溶液pH近似计算公式做了较为充分的讨论。但是我认为存在以下几个问题：

一、这类物质的讨论具有特殊性，也就是说，对于更复杂的BHA，NaHA和B或者A的混合溶液，不存在具有借鉴意义的近似公式。这是此类工作比较大的问题所在。

二、原文中提到“利用matlab编程计算氢离子浓度的准确值”，那么既然有准确值，为什么还需要近似公式？老师教给学生使用matlab解决问题的方法，与教一些很难记忆而且有很多限制条件的近似公式来的更好？

三、对近似公式的看法，个人愚见：

函数可以做泰勒展开使得某一点值的近似误差无限小；非齐次线性常微分方程可以用卡当迭代使得解的精度无限大...其实，求氢离子浓度的问题，就是求一元高次方程解的问题。

幸好，数学家早已经研究过这个问题了，其中有代表性的有二次方程的韦达定理，三次方程的一般解最早由冯塔纳给出，四次方程一般解由费拉里给出，阿贝尔和伽罗华等证明了一般n（n＞4）次方程没有根式解，也就是说不能用加减乘除以及开方运算得出....不但如此，三次和四次方程精确解的形式也非常复杂，很难记忆。更不幸的是，我们迄今为止遇到最复杂的酸是EDTA，作为六元酸，求解时会遇到八次方程，这是手工计算不能允许的。退而求其次，就算是三元酸如磷酸，给出五次方程也不存在很好的近似公式。因此，绝大部分的近似工作都集中在二元酸碱体系，而它们则给出四次方程。

之所以要发展近似公式，主要因为已经有的通解公式难以计算。我们更希望发展一种如泰勒展开或者卡当迭代的方法求近似解。它应该具有好的性质，在论文讨论的不同的情况下都适用，而且论文讨论的近似公式对应于方法中对可忽略量的处理。所以这实际上是一个数学问题，而牛顿迭代法就已经可以求到任意精度的近似解了。

总而言之，假如我们还是停留在传统的手工计算体系中，迭代法不需要matlab编程，用卡西欧计算器就可以完成，没必要发展近似公式，希望多少精度就可以有多少精度；允许使用计算机编程，最好，matlab编程就可以求解。

PB20030780 张子奇

本文非常有条理性地针对教科书所给的四种公式进行一一讨论，并根据NaHA的pH值将其分为酸性、碱性物质两种，并分别根据两类物质的特性对四种公式的适用范围进行了讨论。其中非常有创新性地限制了每个公式的应用场景，对教科书给的使用条件提供了自己新的见解，并依据较为严谨的计算做出了解释，有一定的价值。

但是也存在一些问题。⒈公式中所给的诸如c≥120Ka2；c≥20Ka1等判据，虽然对教科书所给的应用条件进行了总结并提出了新的判断，但并没有给出具体的推导过程，有一部分似乎是根据例子来推断的，希望能够给出较为严谨的推断，因为单看数据并不能严格地说明这些判据能够适用于所有的情况。⒉文中给出了四个氢离子数据以及准确氢离子数据的大小关系，但是文中只举出了酒石酸氢钾一种物质的例子，单靠一种物质就给出普遍结论似乎不够严谨，而如果只是分析这一种物质，又不具有普遍性，希望能给出其他的说明表明文中所给的氢离子大小关系是有普适性的。⒊本文对教材中所给的各种近似式的使用条件进行了修正，但最后给出的公式同样为近似式，并且使用条件较为复杂，这是否与教材本意的简化相冲突，而如果为了精确，那么直接使用Matlab等工具进行精密计算是否更好，希望能够多加探讨，也希望能够将最终的结论进行简化。

PB20030816 杨毅钢

论文研究了NaHA溶液pH计算（氢离子浓度相对误差不超过±5%）相关问题，对四种常见的氢离子浓度算法公式进行总结和推导，并提出了相应的有效范围，给出了相应的实例进行诠释

分为了酸性（Ka1Ka2>Kw）和碱性（Ka1Ka2<Kw）两种情况，一一罗列出来了不同的c,Ka1,Ka2之间的关系下可以使用的相应的公式。这项工作对于计算PH值的公式范围，精确度问题确实有一定的意义。同时相应的总结让其更加条理化，计算更加机械化。

但对于本论文提出一下几个漏洞或瑕疵的地方予以商榷：

1在第二页酸性物质中有如下表述：“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。”但根据所举得例子和最后的总结中发现Hx2适用范围是小于Hx1，即Hx2的适用比Hx1多一个条件与范围，此处涉及矛盾。

2.对于全文所设定的一个范围，*c*≥120*K*a2，对于这个120的由来能否进行一定的解释？有些更多量的数据支撑？因为文中只涉及到了酒石酸氢钾和草酸氢钠两种NaHA溶液，然后给出一个120的折中数据，能否有更多的数据进行解释说明。

3.对于最基础的酸碱性的判断上，因为所给出的粗估酸碱性的公式Ka1Ka2>Kw，这在文中本来也是H+的计算方法之一，本身就有一个很窄比较苛刻的浓度范围限制（见论文P2）而被最先舍弃。如果本文是在探究精确计算，那么这样一种方法来进行区分所有NaHA溶液酸碱性是否合理呢？

论文对相关公式的有效性，有效的范围确实给出了一些新颖的论证与总结，但还是有些小的问题没有解释明白，希望能对这部分有个合理的论据或修正。对于这篇稿件予以接受。

PB20030815王奥

1. 与的关系作为氢离子浓度的计算就有误差，这在本文中有所证明，甚至有失效的情况，但是在小标题中将其作为酸性物质和碱性物质的分界是否构成循环证明？
2. 本文提到，“实际存在的酸性物质，Ka1/Ka2比值远大于4，c≥20Ka1判据成立”，那么这个比值进一步扩大的情况下是否还有更加精确的判据？

PB19000207 郑鸿谦

该论文选题具有较强的实践意义，在《NaHA溶液pH近似公式的推导、物理意义及适用条件》中，体现出作者大量查阅了相关文献资料及教材，并进行了自己的推导，具有相当的可读性。论题研究较深入，表现出作者具有较扎实的理论基础和较强的科研能力，并具备一定的创新精神。

论文归纳总结了当前教材中关于NaHA溶液pH近似计算中存在的问题及其成因；通过实例构建了近似公式的适用条件，具有一定的借鉴价值；论文中最后提供的结论具有重要的理论意义和实践意义。

论文中依然存在一些小问题：

1. 作者提出如果[H+]=[H+]x3=，则可以导出[H2A]=[A2-]和[H+]=[OH-]，即溶液为中性。请问是如何导出的？

2. 作者在例1中使用了[H+]=这个公式计算氢离子浓度，结果 [H+]并不等于[OH-]，如何解释？

这些问题希望作者能在后期论文修改中进一步理顺。

PB20030785 殷腾

本论文详细地讨论了在酸碱性情况下二元弱酸酸式盐的H+近似计算公式，对于在一定误差范围内分析溶液pH具有参考意义。其部分推导过程、近似处理方法具有一定的借鉴意义，但也存在局限性。现就其中的一些方面进行讨论：

文章首先列出了常见的计算[H+]的四种近似计算公式，并且在给定条件（酸、碱）下通过数学表达式分析其大小情况并给出顺序，但随后将这些公式与实际[H+]进行比较，“得出”一般性的大小结论关系。我们知道，此处分析化学是数学的实际应用，根据大量真实实验结论经常可以得到结论，并且这些结论往往是正确的，但这从数学角度来看显然是不严谨的。如果要得出[H+]real与[H+]calculate进行比较，首先应该对原始关系式进行精确计算（如果可能的话），如果无法给出解析解，则应对近似求解过程进行分析，分析各步近似、省略对最终结果造成的定性影响，从而说明二者关系。

另就文章对[H+]x3进行说明，从推导过程来看，原始关系式（未近似处理）可整理为

文章这么写到：“如果溶液[H+]=[H+]x3=，则可推导出[H2A]=[A2-]和[H+]=[OH-]，即溶液为中性（pH=7.00）的荒唐结论。”关于这点，结论并不荒唐。从上式显然可以看出，，这是[H+]=[H+]x3=这一近似关系的必要条件，即溶液必须在近似中性环境下才能使用，至于将这一近似结果反代回原方程得到的结论，并没有太大的意义，不存在荒谬一说。现举一例进行说明：如果有一a M Ag+溶液，往其中加至含有b M Cl-离子（溶液体积不变，且(b-a)/≫1），求溶液剩余[Ag+]。我们从高中便学过解法，

整理后即

由于沉淀基本完全，可以认为左边= 0，于是解得= Ksp/(b-a).这二者并不矛盾，正如[H+]=10-7与[H+]=并不矛盾，近似条件= 0（甚至可以得到Ksp = 0）并不荒谬，正如[H+]=10-7并不荒谬。

文章又说当c足够大的时候[H+]越趋向于10-7，这也应该从上式中得出（但原文并没有给出解释或说明），c越大越满足等式左边=0条件，这也就是近似程度越来越小了，因此结果越来越精确。

另外，文章在论证如要使[H+]x1误差在5%以内，应满足*c*≥120*K*a2时，给出了大量的具体，通过计算验证，这显然既不严谨也比较冗余。不如以这种方式论证：将作为自变量，[H+]x1误差作为函数，得出二者的数学关系，通过代数关系判断，或者更直观地，做出图像说明，这显然比有限个具体数据更严谨科学。

总而言之，本文的结论对于分析化学的具体应用具有一定的价值，它使得复杂的计算变得简单易行。然而导出这些结论的方式并不完全符合分析化学的科学性、严谨性。

邵利民；其中第6条、第9条分别参考了孙逸豪和文康民同学的意见，致谢

该论文的研究和行文存在比较显著的逻辑问题。

1. 第一部分第五段提到：“酸性物质溶液中，浓度c越大，溶液pH越趋向1/2（pKa1+pKa2）。”此叙述没有证据支持。

2. 第一部分第六段提到：“[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。”因果关系不明确。近似结果的合理与否不是由[H+]x3确定，而是由允许误差决定，即文中提及的5%。

3. 关于各公式的适用范围。显然，合乎逻辑的写法是先讨论各公式的适用范围，（根据相应结论）然后才能够得出哪个区间最宽、哪个区间最窄的结论。

4. 第三部分的结论表明：对于酸性物质，[H+]x1的适用浓度区间是c >= 120Ka2；[H+]x2的适用浓度区间是c >= 120Ka2且cK2 >= 20Kw。以此论之，公式[H+]x1的适用范围大于[H+]x2，这与第一部分第七段提到“[H+]x2适用浓度区间最宽”岂不矛盾？

5. 第一部分第九段通过酒石酸氢钾和草酸氢钠两个实例的计算结果，将[H+]x1的适用浓度区间确定为c >= 120Ka2。该结论只是基于实例分析，没有经过严格证明，无法证明该条件的普适性。以此论之，“本论文采用可适合所有酸性物质NaHA标准”这一表述的逻辑性欠缺。

6. 第一部分例1，c = 2.5e-2时，计算公式采用[H+] = sqrt(Ka1\*Ka2)；但也满足条件cKa2 > 20Kw、c/Ka2 > 120，所以也可以使用公式[H+] = sqrt(Ka1\*Ka2\*c/(c+Ka1))，结果为1.94e-4，与文中结果存在约2%的差异。请解释。

7. 第二部分第二段，“各近似式适用浓度区间范围由宽到窄的顺序为......”。这一结论是如何得到的？

8. 第三部分结论：碱性物质，当满足cKb2 >= 20Kw和c >= 120Kb2时，有两个公式分别计算[OH-]和[H+]，为什么？

9. 该研究避开了c很小的情形，为什么？

10. formula表“公式”时，其复数是formulae，不宜使用formulas。