

醋酸溶液 pH 近似计算的浓度限制条件

蔡俊贤, 王海水*

(华南理工大学 化学与化工学院, 广东 广州 510640)

[摘 要]实际工作中, 根据浓度(c)差别, 醋酸溶液的 pH 可用不同近似式求解, 本文给出了使用近似式的浓度限制条件, 对正确使用近似式获得醋酸溶液 pH 将提供很大便利。获得了准确氢离子浓度 pH 与醋酸溶液浓度 c(pc=-lgc)的关系曲线, 并得到以下结论: (1)当 c $1.89 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $[H^+] = \sqrt{cK_a}$; (2)当 c $4.30 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 则 $[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4cK_a}}{2}$ 。近似结果与准确结果相对误差均满足 $\pm 5.0\%$ 要求。

[关键词]醋酸; pH; 近似计算; 浓度条件

[中图分类号]TQ

[文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2018)06-0011-01

To Estimate the pH of Acetic Acid Solution: The Concentration Limitation for the Approximate Calculation

Cai Junxian, Wang Haishui*

(School of Chemistry & Chemical Engineer, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Calculating the pH of acetic acid solution is one of the most common work in analytical chemistry. If we know the concentration (c) and dissociation constant (K_a), it is possible to estimate the pH for the acetic acid solution. Two situations can be distinguished in depending on the concentration of acetic acid. (1)

When c $1.89 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[H^+] = \sqrt{cK_a}$, the relative error excels 5.0 %. (2) When c $4.30 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4cK_a}}{2}$, the relative error also excels -5.0 %.

Keywords: acetic Acid; pH; approximation calculation; concentration condition

醋酸 HAc, 也叫乙酸, 是一种典型的一元脂肪酸, 为食醋内酸味及刺激性气味的来源。乙酸是一种弱酸, 其离解常数 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ 。在家庭中, 乙酸稀溶液常被用作除垢剂。食品工业方面, 乙酸是规定的一种酸度调节剂。

实际工作中, 常需要计算醋酸溶液的 pH 即 $-\lg[H^+]$, 氢离子浓度的负对数。对 HAc 溶液, $[H^+]$ 的精确计算涉及到求解下列一元三次方程:

$$[H^+]^3 + K_a[H^+]^2 - (K_a c + K_w)[H^+] - K_a K_w = 0$$

对化学工作者来说, 求解一元三次方程比较繁琐, 实际工作中常用简化的近似式求解。求醋酸溶液 $[H^+]$ 时, 一般允许有 $\pm 5\%$ 误差^[1-3], 对应 ± 0.02 pH 单位。采用适当近似方法计算, 即可保证 $[H^+]$ 的可靠性, 也能使计算过程大大简化。对一元醋酸溶液, 其质子条件式可表达为:

$$[H^+] = [OH^-] + [Ac^-] \quad (1)$$

对醋酸来说, 只要浓度不是极稀, 溶液中氢离子浓度就会远远大于氢氧根离子浓度, 忽略(1)式中 $[OH^-]$ 项, 将使 $[H^+]$ 的计算大大简化。

本文以醋酸溶液为例, 系统讨论醋酸溶液如何随着浓度 c 变化而引导出各种求算 $[H^+]$ 近似式, 对常用近似式的使用条件, 即浓度限制条件给出了明确界定。

本文使用 MatLab 对醋酸溶液的 $[H^+]$ 进行精确计算, 并绘制了醋酸溶液的准确 pH 与 pc(-lgc) 工作曲线, 近似 pH 与 pc 工作曲线。将近似结果与精确结果比较, 保证了近似计算的可靠性。

1 常用近似式

醋酸溶液为酸性, 通常浓度范围内, 有 $[H^+] \gg [OH^-]$ 。忽略(1)式中 $[OH^-]$ 项, 就得到下列近似式:

$$[H^+] = [Ac^-] = \frac{cK_a}{[H^+] + K_a} \quad (2)$$

上述方程解为:

$$[H^+]_r = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4cK_a}}{2} \quad (3)$$

对醋酸溶液而言, $[H^+] \gg [OH^-]$ 是最常见情形, 所以(3)式可称为常用近似式(regular)。

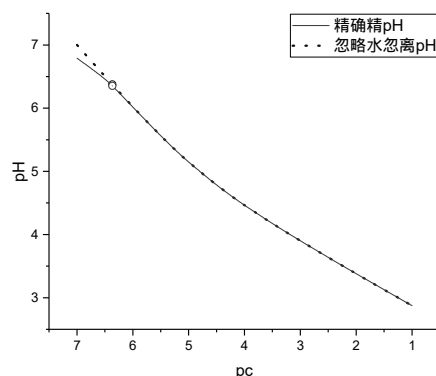


图 1 醋酸溶液 pH 与 pc 关系

Fig.1 The relation between pH and pc of HAc solution Solid line: the true pH Dotted line: the approximation pH from formula (3)

图 1 给出了醋酸溶液 pH 与浓度 pc 的关系图, 其中实线 pH 为精确精, 一元三次方程求解得到。点线 pH 为近似精, 忽略 $[OH^-]$ 项即忽略水的离解或忽略, 从方程式(3)得到。图 1 可清晰看出, 浓度越大, 近似精与准确精越接近, 浓度越稀, 近似精越远离准确精。实际上, 当 $c = 4.30 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 氢离子浓度近似精 $4.20 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 与准确精 $4.42 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 相对误差为 -5.0% 。也就是说, 只要 $c > 4.30 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 近似式(3)得到的结果都满足近似精与准确精相对误差优于 $\pm 5\%$ 的要求。

注意对醋酸而言, 采用(3)式求解时需要 $cK_a \gg 774K_w$, 而不是教科书用的通用判据 $cK_a \gg 10K_w$ 。实际工作中遇到的醋酸浓度通常远大于 $4.30 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以用(3)式计算得到的结果是高度可靠的。

2 最简式

醋酸溶液的物料平衡为 $[HAc] + [Ac^-] = c$ 。醋酸浓度越大, $[HAc]$ 越接近分析浓度 c。当 c 大到一定程度时, 可以认为 $[HAc] \approx c$, 并忽略 $[OH^-]$ 项, 则可得到最简式:

$$[H^+]_s = \sqrt{cK_a} \quad (4)$$

(下转第 17 页)

[收稿日期] 2018-02-06

[作者简介] 蔡俊贤(1998-), 男, 广州人, 本科生, 主要研究方向为酸碱平衡计算。*为通讯作者。

2.2.3 XRD 分析

由图 3 可知, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 改性前后对比发现 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 经改性后晶型结构并未发生改变, 仍是六方晶系结构且没有其他杂峰出现, 故油酸、聚乙二醇 6000 对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的改性并不影响其晶型结构。

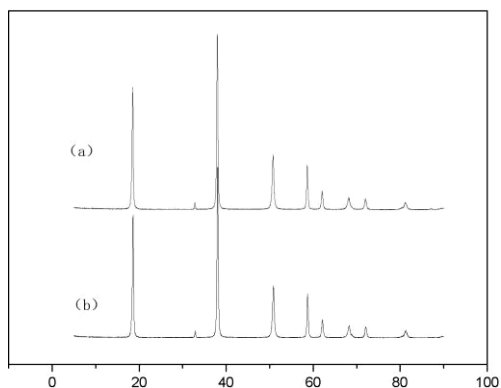


图 3 纳米氢氧化镁改性前(a)后(b)的 XRD 图

Fig.3 The XRD of nano-magnesium hydroxide before and after modified

2.2.4 活化度分析

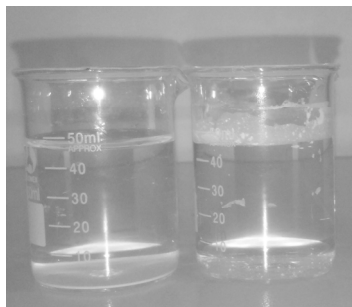


图 4 纳米氢氧化镁改性前(左)后(右)活化情况

Fig.4 The activation condition of nano-magnesium hydroxide before and after modified

由图 4 可知静置 48 小时后观察发现未改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 完全沉

淀而改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 几乎没有沉淀生成, 通过活化度公式计算得出活化指数高达 99.30 %, 由此可知无机纳米颗粒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 经过有机改性剂改性后几乎全部被活化。

3 结论

采用不同性质的阴离子表面活性剂油酸、非离子表面活性剂聚乙二醇 6000 对纳米氢氧化镁从不同角度进行复合改性, 通过正交实验得出最佳改性工艺方案即: 油酸/聚乙二醇 6000 用量分别为纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量的 4 %, 1 %, 60 水浴下反应 30 min, 然后超声 10 min。改性后的纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 团聚现象明显改善、平均粒径变小、分散性得到提高、表面由亲水疏油的性质变成亲油疏水、活化程度高达 99.30 %。

参考文献

- [1] Li X, Ma C, Zhao J, et al. Preparation of magnesium hydroxide nanoplates using a bubbling setup[J]. Powder Technology, 2010, 198(2): 292-297.
- [2] Ma X, Ma H, Jiang X, et al. Preparation of magnesium hydroxide nanoflowers from boron mud via anti-drop precipitation method[J]. Materials Research Bulletin, 2014, 56(56): 113-118.
- [3] 谷静维. 纳米氢氧化镁的制备及其性能研究[D]. 郑州大学, 2014.
- [4] 崔益顺. 氢氧化镁阻燃剂制备及性能研究[J]. 无机盐工业, 2017, 49(9): 40-43.
- [5] 王其磊. 硅氧烷包裹氢氧化镁纳米复合阻燃剂改性制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2017(11): 251-253.
- [6] Zhang F, Hong Z, Su Z. Surface treatment of magnesium hydroxide to improve its dispersion in organic phase by the ultrasonic technique[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(18): 7393-7397.
- [7] Liu J, Feng N, Chang S, et al. Preparation and characterization of poly(glycidyl methacrylate) grafted from magnesium hydroxide particles via SI-ATRP[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(16): 6127-6135.
- [8] 赵连梅, 赵建海, 张强, 等. 油酸钠对纳米氢氧化镁的表面改性研究[J]. 消防科学与技术, 2007, 26(1): 80-82.
- [9] 申红艳, 刘有智. 纳米氢氧化镁的制备及其原位改性[J]. 化工进展, 2017, 36(1): 294-298.
- [10] 苗郁, 陈改荣, 王辉, 等. 以聚乙二醇 6000 为分散剂用直接沉淀法制备纳米氢氧化镁[J]. 河南师范大学学报(自然版), 2011, 39(5): 110-113.
- [11] 郭兴忠, 杨辉, 王建武, 等. 聚乙二醇表面改性 SiC 粉体的物性表征[J]. 材料工程, 2004(3): 7-10.

(本文文献格式: 张凤勤, 王刚, 王冲, 等. 正交实验优化纳米氢氧化镁复合改性工艺[J]. 广东化工, 2018, 45(6): 15-17)

(上接第 11 页)

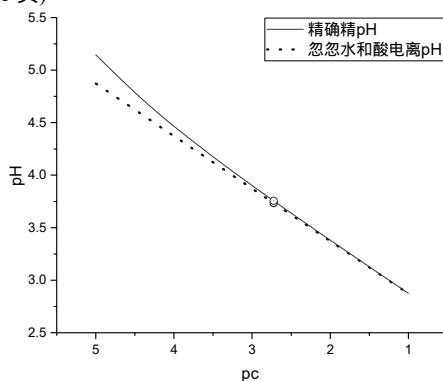


图 2 醋酸溶液 pH 与 pc 关系

Fig.2 The relation between pH and pc of HAc solution Solid line: the true pH Dotted line: the approximation pH from formula (4)

图 2 给出了最简式得到的结果 pH 与准确精 pH 与浓度 c 的关系曲线。从图 2 看出, 浓度越大, 最简式(4)得到结果越接近准确精。实际上, $c=1.89 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 近似精 $1.84 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 与准确精 $1.76 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间相对误差优于 +5.0 %。也就是说, 只要 $c=1.89 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 就可用最简式(4)进行近似计算。

$c=1.89 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, HAc 分布分数为 0.91, Ac^- 分布分数

为 0.09, 也就是说当醋酸电离度 $\alpha=0.09$ 时, 就可采用最简式计算溶液 $[\text{H}^+]$ 。

3 结论

实际工作中, 很少遇到极稀的醋酸溶液($c < 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。当醋酸浓度 $c=1.89 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液酸度可用最简式 $[\text{H}^+]_s = \sqrt{cK_a}$ 计算得到, 相对误差优于 +5.0 %。当浓度 $c=4.30 \times 10^{-7}$

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液的酸度可用 $[\text{H}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4cK_a}}{2}$ 计算得到, 相对误差也优于 -5.0 %。

参考文献

- [1] 武汉大学主编. 分析化学, 第六版[M]. 北京: 高等教育出版社, 2016.
- [2] 彭崇慧, 冯建章, 张锡瑜, 等. 分析化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 2014.
- [3] 华东理工大学, 四川大学. 分析化学, 第 5 版[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.

(本文文献格式: 蔡俊贤, 王海水. 醋酸溶液 pH 近似计算的浓度限制条件[J]. 广东化工, 2018, 45(6): 11)