符号计算改良的分析化学计算方法
对 NaHA 酸碱度的分析

禤科材

中国科学技术大学 化学物理系

2022 年 3 月 3 日

摘要

两性物质 NaHA 溶液的 PH 计算是分析化学的重要内容。教科书介绍了多种 PH 近似公式，但各公式的适用条件一度缺少详细论证，且目前仍然处于争论之中。本文以 Mathematica 符号计算软件为辅助，发扬了分析化学去公式化计算方法。针对学术界一直头疼的 NaHA 酸碱度计算公式的选择问题，作者利用数学分析方法及可视化手段，深刻揭示了各公式的可行域空间，力求为分析化学师生彻底扫除障碍。

目录

1 引言

二元弱酸 H_2A 的酸式盐 NaHA 为两性物质。在浓度为 c 的 NaHA 溶液中有以下关系：

1. 电荷守恒：$[Na^+]+[H^+]=[HA^-]+2[A^{2-}]+[OH^-]$
2. 物料守恒：$[Na^+]=[H_2A]+[HA^-]+[A^{2-}]$
3. 一级电离：$K_1=\frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$
4. 二级电离：$K_2=\frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$

为了简化计算，引入分析浓度 c（A 的总浓度）与分布分数（组分占有 c 的比例）：

$$[H_2A]=c*\frac{[H^+]^2}{[H^+]^2+[H^+]K_1+K_1K_2}$$
$$[HA^-]=c*\frac{[H^+]K_1}{[H^+]^2+[H^+]K_1+K_1K_2}$$
$$[A^{2-}]=c*\frac{K_1K_2}{[H^+]^2+[H^+]K_1+K_1K_2}$$

将上述组分浓度代入电荷守恒，得到关于氢离子浓度 $[H^+]$ 的高次多项式方程：

$$c+[H^+]=\frac{[H^+]K_1+2K_1K_2}{[H^+]^2+[H^+]K_1+K_1K_2}+\frac{K_w}{[H^+]} \tag{1}$$

其中 K_w 为水的离子积常数，此处默认常温下 $K_w=10^{-14}$ 。对于给定的二元酸式盐 NaHA，已知两级电离常数 K_1 和 K_2，给定浓度 c，求解上述方程即可得知此时氢离子浓度的准确值（忽略离子活度）。但由于上述方程求解不便，传统分析化学的处理方法为引入近似条件，将氢离子浓度 $[H^+]$ 化简为显函数形式。以下是经典教科书中给出的四个近似公式及其适用条件：

$$[H_{x1}]=\sqrt{\frac{K_1(c*K_2+Kw)}{c+K_1}} \qquad c\geq 500K_2$$
$$[H_{x2}]=\sqrt{\frac{K_1(c*K_2)}{c+K_1}} \qquad c\geq 500K_2 \ \&\& \ K_2c\geq 20K_w$$
$$[H_{x3}]=\sqrt{K_1K_2} \qquad c\geq 20K_1$$
$$[H_{x4}]=\sqrt{\frac{K_1(c*K_2+Kw)}{c}} \qquad c\geq 500K_2 \ \&\& \ K_2c\geq 20K_w$$

传统体系“记忆换运算，近似换简化”的思路同学们都不陌生。然而，这样的近似公式会造成学习上的不便甚至混淆：

1. 一些公式的适用范围存在交集，实际应用中究竟哪一个公式适用区间更普遍?
2. 适用的边界条件究竟如何与物理意义 (二级电离、水的电离) 相联系?

在计算机高度发达的今天，我们可以很轻易地解诸如 (1) 这样的方程，传统近似手段简化运算的价值正逐渐丧失。并且，如何真正完备地刻画使用公式带来的误差以及它们的适用范围，成为目前去公式化方法和传统体系之间的主要矛盾。为此，本文以 Mathematica 为平台，充分运用数学、计算机手段，讨论近似公式的可行域区间，推动分析化学课程的发展。

2 数学准备

2.1 可行域

由于 $[H^+]$、K_1、K_2，c 数值非常小，对它们取负对数之后，PH、PK_1、PK_2、Pc 四个变量满足的关系如下：

$$
\begin{aligned}
PH_1 &= -\log_{10}\sqrt{\frac{10^{-PK_1}(10^{-Pc}*10^{-PK_2}+Kw)}{10^{-Pc}+10^{-PK_1}}} \\
PH_2 &= -\log_{10}\sqrt{\frac{10^{-PK_1}(10^{-Pc}*10^{-PK_2})}{10^{-Pc}+10^{-PK_1}}} \\
PH_3 &= -\log_{10}\sqrt{10^{-PK_1}*10^{-PK_2}} \\
PH_4 &= -\log_{10}\sqrt{\frac{10^{-PK_1}(c*10^{-PK_2}+Kw)}{10^{-Pc}}}
\end{aligned}
$$

引入相空间 $\mathbb{R}^3=\{\,\boldsymbol{x}=(PK_1,PK_2,Pc)\mid PK_1,PK_2,Pc\in\mathbb{R}\,\}$ 以描述已知的三个初始条件。如此一来，四大公式可看作 $\mathbb{R}^3\to\mathbb{R},(\boldsymbol{x}\ \to\ PH)$ 一个映射。

我们的目的，在于找出所有满足“相对准确值误差在 5% 以内”的三维点所构成的集合。由函数的连续性可知，它是一个连通集。以相对氢离子准确值误差 5% 为标准，设 PH 准确值为 $F(\boldsymbol{x}),\boldsymbol{x}=(PK_1,PK_2,Pc)$，定义误差函数 $\Delta(\boldsymbol{x}),\boldsymbol{x}\in\mathbb{R}^3$。简单推导可知，$\Delta(\boldsymbol{x})=\mid f_i(\boldsymbol{x})-F(\boldsymbol{x})\mid\leq 0.02$ 即为所求区域满足的限制条件。我们称不等式的解集为可行域。

Definition: 可行域

称 $\mathbb{R}^n$ 中的一个区域 S^n 为近似公式 f 的可行域，如果

$$\forall \boldsymbol{x} = (x_1, x_2, \ldots, x_n) \in S^n, |\ f(\boldsymbol{x}) - F(\boldsymbol{x})\ | \leq 0.02$$

其中 $F(\boldsymbol{x})$ 为物理量的理论准确值。

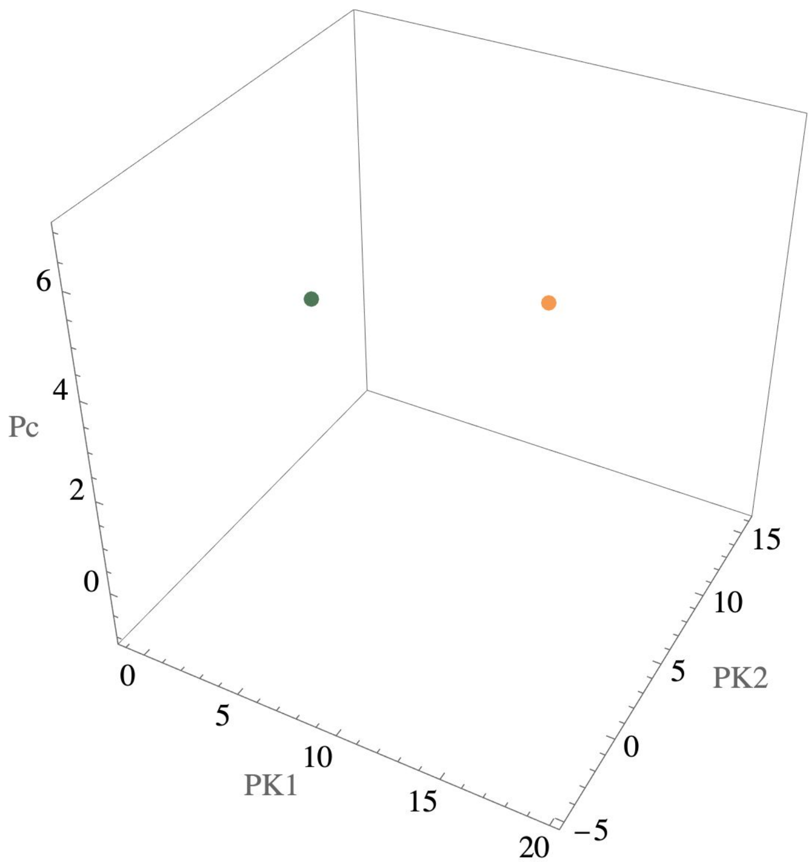

图 1: 相空间中两个点分别对应两个 PH 值

2.2 对数变换

将这一对应关系写作:

$$
\begin{aligned}
f_1(PK_1, PK_2, Pc) &= -\log_{10}\sqrt{\frac{10^{-PK_1}(10^{-Pc}*10^{-PK_2}+Kw)}{10^{-Pc}+10^{-PK_1}}}\\
f_2(PK_1, PK_2, Pc) &= -\log_{10}\sqrt{\frac{10^{-PK_1}(10^{-Pc}*10^{-PK_2})}{10^{-Pc}+10^{-PK_1}}}\\
f_3(PK_1, PK_2, Pc) &= -\log_{10}\sqrt{10^{-PK_1}*10^{-PK_2}}\\
f_4(PK_1, PK_2, Pc) &= -\log_{10}\sqrt{\frac{10^{-PK_1}(10^{-Pc}*10^{-PK_2}+Kw)}{10^{-Pc}}}
\end{aligned}
$$

由数学分析知识可知，所有满足条件的点，在相空间中分布于边界曲面的同一侧。对原方程 (1) 作对数变换:

$$
10^{-Pc}+10^{-PH} = \frac{10^{-PH}10^{-PK_1}+2*10^{-PK_1}10^{-PK_2}}{10^{-2PH}+10^{-PH}10^{-PK_1}+10^{-PK_1}10^{-PK_2}}+\frac{K_w}{10^{-PH}} \tag{2}
$$

几乎无法表示为 PH 关于 PK_1、PH_2、Pc 的显函数，误差函数 $\Delta(\boldsymbol{x})$ 难于推导。故退而寻求数值解。

3 线性近似公式的解析与讨论

3.1 作图

公式 $[H_{x3}]$ 经对数变换后的形式较为简单——PH 关于 PK_1 和 PK_2 具有线性性质，在新的相空间 $\mathbb{R}^3 = \{\ \boldsymbol{y} = (PK_1, PK_2, PH) \mid PK_1, PK_2, PH \in R\ \}$ 中的图像是一张平面:

$$
PH = \frac{1}{2}PK_1 + \frac{1}{2}PK_2
$$

在相空间 $\mathbb{R}^3 = \{\ \boldsymbol{y} = (PK_1, PK_2, PH) \mid PK_1, PK_2, PH \in R\ \}$ 中，满足与精确酸度方程 (2) 误差 0.02 的两张曲面分别是:

$$10^{-Pc}+10^{-(PH-0.02)}=\frac{10^{-(PH-0.02)}10^{-PK_1}+2*10^{-PK_1}10^{-PK_2}}{10^{-2(PH-0.02)}+10^{-(PH-0.02)}10^{-PK_1}+10^{-PK_1}10^{-PK_2}}+\frac{K_w}{10^{-(PH-0.02)}} \tag{3}$$

$$10^{-Pc}+10^{-(PH+0.02)}=\frac{10^{-(PH+0.02)}10^{-PK_1}+2*10^{-PK_1}10^{-PK_2}}{10^{-2(PH+0.02)}+10^{-(PH+0.02)}10^{-PK_1}+10^{-PK_1}10^{-PK_2}}+\frac{K_w}{10^{-(PH+0.02)}} \tag{4}$$

与 $PH=\frac{1}{2}PK_1+\frac{1}{2}PK_2$ 联立消去 PH，即得 $\mathbb{R}^3$ 中关于 (PK_1,PK_2,Pc) 的方程

$$\begin{aligned}10^{-Pc}+10^{-(\frac{1}{2}PK_1+\frac{1}{2}PK_2-0.02)}=&\frac{10^{-(\frac{1}{2}PK_1+\frac{1}{2}PK_2-0.02)}10^{-PK_1}+2*10^{-PK_1}10^{-PK_2}}{10^{-2(\frac{1}{2}PK_1+\frac{1}{2}PK_2-0.02)}+10^{-(\frac{1}{2}PK_1+\frac{1}{2}PK_2-0.02)}10^{-PK_1}+10^{-PK_1}10^{-PK_2}}\\&+\frac{K_w}{10^{-(\frac{1}{2}PK_1+\frac{1}{2}PK_2-0.02)}}\\10^{-Pc}+10^{-(\frac{1}{2}PK_1+\frac{1}{2}PK_2+0.02)}=&\frac{10^{-(\frac{1}{2}PK_1+\frac{1}{2}PK_2+0.02)}10^{-PK_1}+2*10^{-PK_1}10^{-PK_2}}{10^{-2(\frac{1}{2}PK_1+\frac{1}{2}PK_2+0.02)}+10^{-(\frac{1}{2}PK_1+\frac{1}{2}PK_2+0.02)}10^{-PK_1}+10^{-PK_1}10^{-PK_2}}\\&+\frac{K_w}{10^{-(\frac{1}{2}PK_1+\frac{1}{2}PK_2+0.02)}}\end{aligned}$$

对应的曲面即是可行域的边界。分别记作 $\sup(\boldsymbol{x})$ 和 $\inf(\boldsymbol{x})$，作图如下:

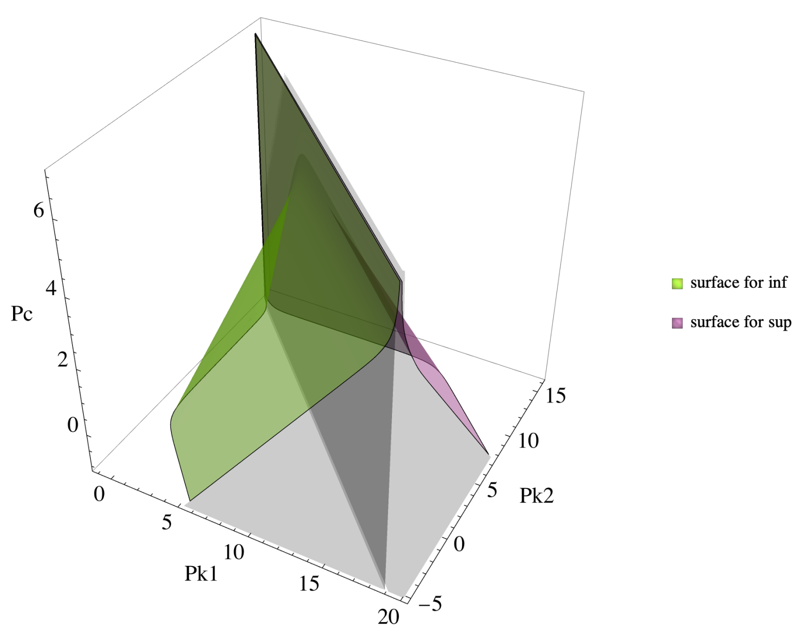

图 2: 可行域

可行域就是图中的阴影区域。

3.2 讨论

公式 f_3 的秘密已经一览无余。比如固定 $Pc = 2$，误差函数

$$\Delta(PK_1, PK_2, 2) = |\ f_3(PK_1, PK_2, 2) - F(PK_1, PK_2, 2)\ |$$

的解为 $\mathbb{R}^2$ 的子集，是可行域在 $Pc = 2$ 处的截面：

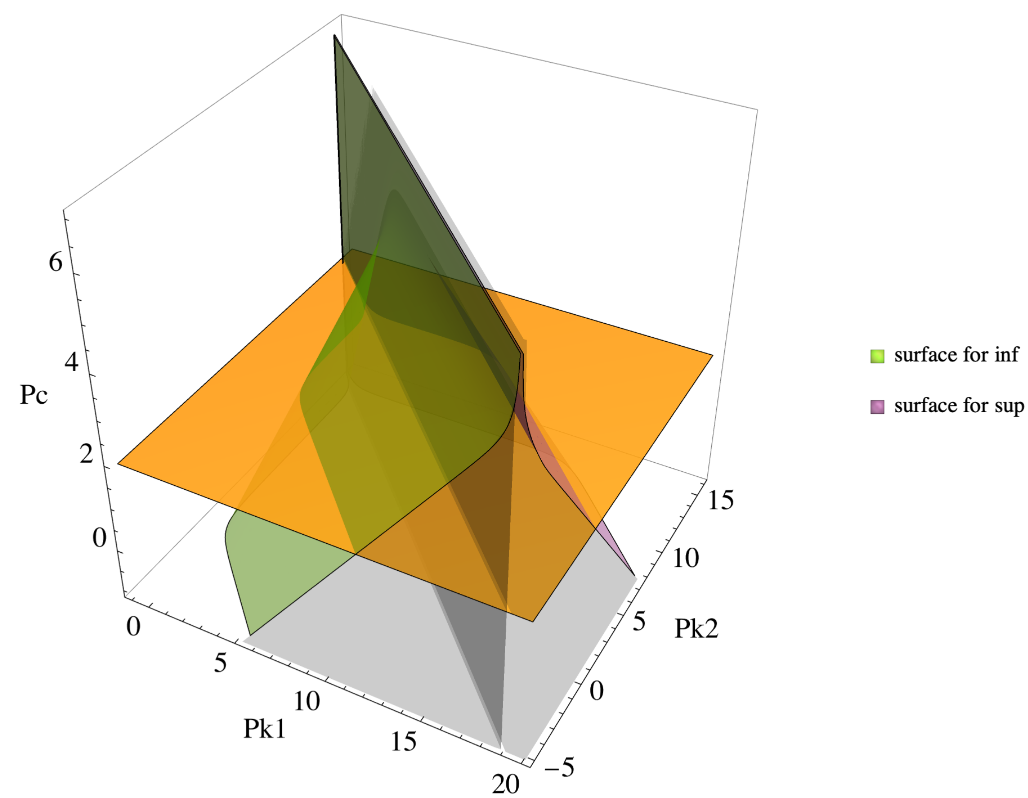

图 3: 可行域的截面

又如，对公式的适用条件

$$
\begin{aligned}
&c \geq 500K_2 && \text{condition 1} \\
&c \geq 500K_2\ \&\&\ K_2 c \geq 20K_w && \text{condition 2} \\
&c \geq 20K_1 && \text{condition 3}
\end{aligned}
$$

作对数变换得

$$
\begin{aligned}
Pc &\leq \log(500)PK_2 && \text{condition 1}\\
Pc + PK_2 &\leq \log(20)K_w && \text{condition 2}\\
Pc &\leq \log(20)PK_1 && \text{condition 3}
\end{aligned}
$$

可见变换后的结果都描述了相空间 $\mathbb{R}^3 = \{\, \boldsymbol{x} = (PK_1, PK_2, Pc) \mid PK_1, PK_2, Pc \in R \,\}$ 中一个以平面为边界的区域。将它们和完整的可行域放在一起考虑:

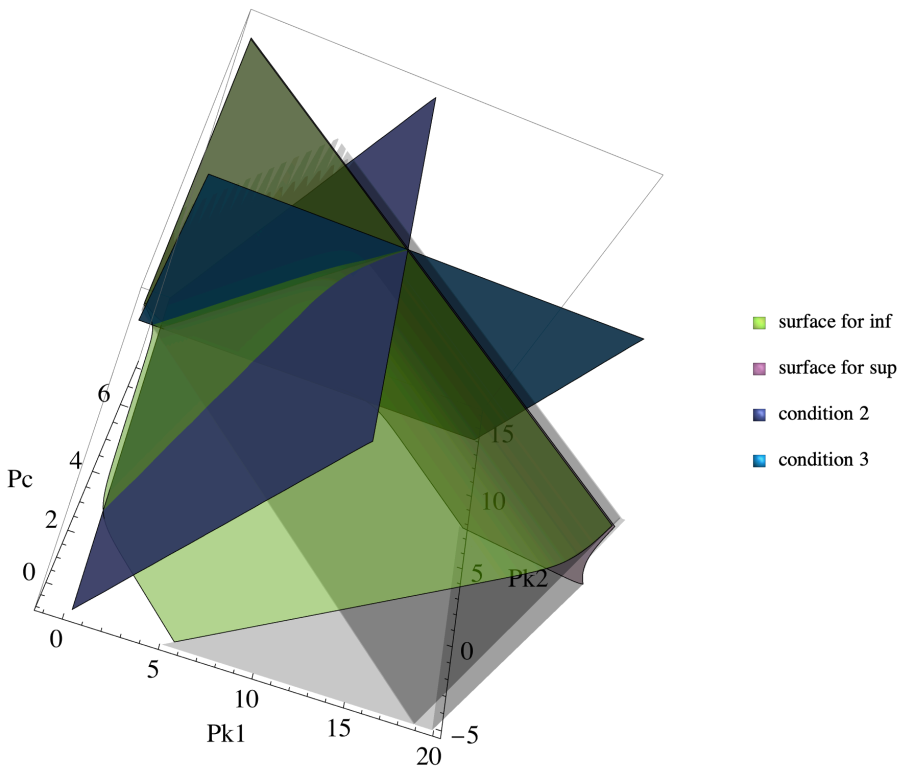

图 4: 可行域与传统适用条件

可见这些限制都具有一定的局限性。现今对于传统条件中 20、500 等位置的常数更准确的研究即可简化为: 寻找可行域边界曲面的最优二元线性拟合函数——在本文提出完整可行域(图2)之后便可迎刃而解。在此,作者建议用 10.365 来替代条件 $Pc+PK_2 \geq \log(20)K_w$ 中原本“20”的位置。

代码附于文末,读者可自行尝试。

4 其他公式

4.1 其他可行域

不难从以上步骤总结出研究计算可行域的一般方法：对数变换 $\Rightarrow$ 刻画误差 $\Rightarrow$ 消去 $PH \Rightarrow$ 作图。如法炮制，易得四大公式可行域的边界如下：

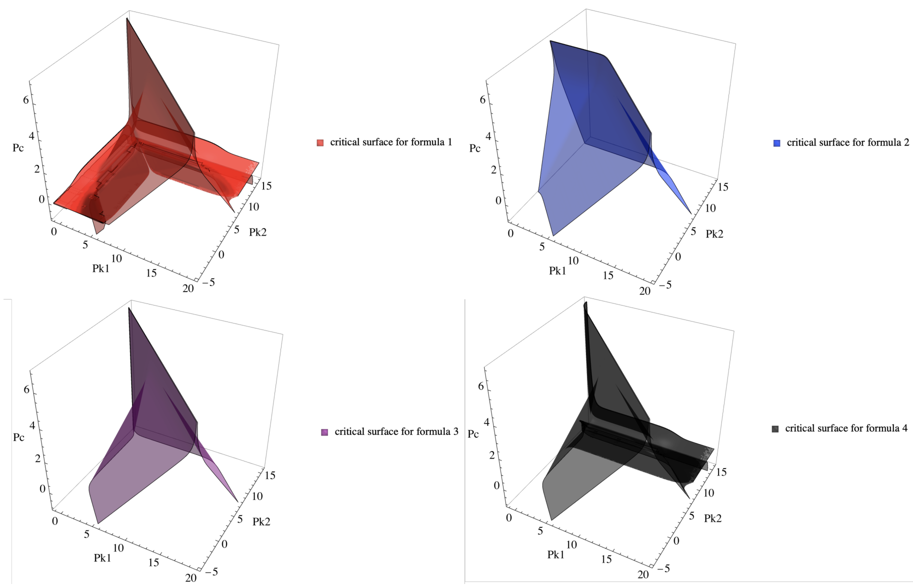

图 5: 四大近似公式的可行域

结合公式 f_3 的经验以及可行域的实际物理意义，读者不难判断可行域的位置。可以发现，在分析浓度小于 10^{-6} 的区间，四大公式基本完全失效。

4.2 最优近似

由于计算能力的不足，前人对于“哪一个公式在给定误差下的可行域最广？”的问题难以给出明确的回答。然而在计算系统高度发达的当下，找出这一最优公式已是易如反掌。我们借助可视化手段，将四大公式的可行域边界分别重叠 (图8)，可见公式

$$[H]_{x_2} = \sqrt{\frac{K_1(c * K_2)}{c + K_1}}$$

对应的可行域最为宽广。在误差不大于 5% 的标准下的优越性一目了然。

5 结论

本文以相对精确结果 $[H^+]$ 偏差 5% 为标准，使用数学方法和计算机手段，引入描述已知条件的 $\mathbb{R}^3$ 相空间，深刻揭示了 NaHA 酸碱度四大近似公式的可行域。希望能为分析化学师生彻底扫除认知障碍。

对于具体公式的选择问题上，基于可行域空间最宽广的原则，公式

$$[H] = \sqrt{\frac{K_1(c * K_2)}{c + K_1}}$$

是其中最优。虽然其他公式有一定的物理意义，但实际效果并不大，剔除之无大碍。

对于形如 Na_mH_nA 的更多元酸式盐，已知条件是 $m+n+1$ 维向量 $(PK_1 \ldots, PK_n, Pc)$，可行域的边界曲面将在高维空间中展开。本文的方法虽然在原则上仍然适用，但略显复杂，需要更多的线性代数知识来辅助处理。如果过程过于复杂，可以参考 EDTA 配位滴定金属离子的处理方式，引入“表观浓度”以简化运算。

交流电和生物电是两种不同的资源，它们应当各得其所。用计算机手段求解化学平衡问题，一定是分析化学课程教学改革的发展方向。

6 鸣谢

本文写作得到了中国科学技术大学化学系邵利民副教授的鼎力支持。

面对一些困难，刘毅凡同学为作者提供了很多帮助和鼓励。

此外还有来自四面八方的建议，在此一并感谢！

7 部分代码与附图

$c = 0.1$ 下的精确 PH:

```
c = 0.1;
accurate =
ContourPlot3D[
c + 10^-PH == kw/10^-PH + c ((10^-PH*10^-Pk1 + 2*10^-Pk1*10^-Pk2)/
(10^(-2 PH) + 10^-PH*10^-Pk1 + 10^-Pk1*10^-Pk2)), {Pk1, 0, 20},
{Pk2, 0, 20}, {PH, 0, 14},PlotTheme -> "Scientific", AxesLabel ->
Automatic, AxesStyle -> Directive[14], PlotLegends -> {"accurate PH"},
PlotRange -> Full]
```

特定浓度可行域:

```
c = 0.1;
cp3sup =
Table[{FindRoot[{c + 10^-(PH - 0.02) ==
kw/10^-(PH - 0.02) + c ((10^-(PH - 0.02)*10^-Pk1 + 2*10^-Pk1*10^-Pk2)/(
10^(-2 (PH - 0.02)) + 10^-(PH - 0.02)*10^-Pk1 + 10^-Pk1*10^-Pk2)),
PH == 1/2 Pk1 + 1/2 Pk2, Pk2 == a}, {Pk1, 20}, {Pk2, a}, {PH, 20},
WorkingPrecision -> MachinePrecision][[1, 2]], a}, {a, 0, 14, 0.05}];

cp3supline =
ListLinePlot [cp3sup, PlotTheme -> "Detailed", PlotStyle -> Orange,
FrameLabel -> {{HoldForm[Pk2], None}, {HoldForm[Pk1], None}},
PlotLabel -> HoldForm[c = 0.1 M时公式 Subscript[H, x3] 的可行域],
LabelStyle -> {15, GrayLevel[0]}];

```

```
cp3inf =
Table[{FindRoot[{c + 10^-(PH + 0.02) ==
kw/10^-(PH + 0.02) + c ((10^-(PH + 0.02)*10^-Pk1 + 2*10^-Pk1*10^-Pk2)/(
10^(-2 (PH + 0.02)) + 10^-(PH + 0.02)*10^-Pk1 + 10^-Pk1*10^-Pk2)),
PH == 1/2 Pk1 + 1/2 Pk2, Pk2 == a}, {Pk1, 20}, {Pk2, a}, {PH, 20},
WorkingPrecision -> MachinePrecision][[1, 2]], a}, {a, 0, 14, 0.05}];

cp3infline =
ListLinePlot [cp3inf, PlotTheme -> "Detailed", PlotStyle -> Orange,
FrameLabel -> {{HoldForm[Pk2], None}, {HoldForm[Pk1], None}},
PlotLabel -> HoldForm[c = 0.1 M时公式 Subscript[H, x3] 的可行域],
LabelStyle -> {15, GrayLevel[0]}];

Show[cp3supline, cp3infline,
Graphics[{Thick, Dashed, Orange, Line[{cp3inf[[1]], cp3sup [[1]]}]}],
AspectRatio -> 1]
```

完整可行域:

```
cp3infsurface =
ContourPlot3D[
10^-Pc + 10^-(1/2 Pk1 + 1/2 Pk2 + 0.02) == kw/10^-(1/2 Pk1 + 1/2 Pk2
+ 0.02) + 10^-Pc*((10^-(1/2 Pk1 + 1/2 Pk2 + 0.02)*10^-Pk1 +
2*10^-Pk1*10^-Pk2)/(10^(-2 (1/2 Pk1 + 1/2 Pk2 + 0.02)) +
10^-(1/2 Pk1 + 1/2 Pk2 + 0.02)*10^-Pk1 +
10^-Pk1*10^-Pk2)), {Pk1, -1, 20}, {Pk2, -5, 16}, {Pc, -1, 7},
ContourStyle -> {RGBColor[0.5355579515419151, 0.9430131641554946,
0.004882822085237493], Opacity[0.5]}, ImageSize -> {500, 500},
```

```
AxesLabel -> Automatic, AxesStyle -> Directive[Black, 17],
PlotLegends -> {"surface for  inf "},  PlotRange -> Full,
PlotTheme -> "Scientific",  Mesh -> None];

cp3supsurface =
ContourPlot3D[
10^-Pc + 10^-(1/2 Pk1 + 1/2 Pk2 - 0.02) ==
kw/10^-(1/2 Pk1 + 1/2 Pk2 - 0.02) +
10^-Pc*((10^-(1/2 Pk1 + 1/2 Pk2 - 0.02)*10^-Pk1 + 2*10^-Pk1*10^-Pk2)/
(10^(-2 (1/2  Pk1 + 1/2 Pk2 - 0.02)) + 10^-(1/2 Pk1 + 1/2 Pk2 - 0.02)
*10^-Pk1 + 10^-Pk1*10^-Pk2)), {Pk1, -1, 20}, {Pk2, -5, 16}, {Pc, -1, 7},
ContourStyle -> {RGBColor[0.5864078175768783, 0.26359194937432395`,
0.519486597936422], Opacity[0.5]}, ImageSize -> {500, 500},
AxesLabel -> Automatic, AxesStyle -> Directive[Black, 17],
PlotLegends -> {"surface for sup"},  PlotRange -> Full,
PlotTheme -> "Scientific",  Mesh -> None];

shadow3inf =
Plot3D[-Log10[(kw/10^-(1/2 Pk1 + 1/2 Pk2 + 0.02) -
10^-(1/2 Pk1 + 1/2 Pk2 + 0.02))/(1  - ((10^-(1/2  Pk1 + 1/2
Pk2 + 0.02)*10^-Pk1 + 2*10^-Pk1*10^-Pk2)/(10^(-2 (1/2 Pk1 + 1/2 Pk2 + 0.02))
+ 10^-(1/2 Pk1 + 1/2 Pk2 + 0.02)*10^-Pk1 +
10^-Pk1*10^-Pk2)))], {Pk1, -1, 20}, {Pk2, -5, 16},
 PlotStyle  -> Directive[RGBColor[0.5355579515419151, 0.9430131641554946,
0.004882822085237493], Opacity[0]], Filling -> Bottom, Mesh -> None,
BoundaryStyle -> None];
```

```
shadow3sup =
Plot3D[-Log10[(kw/10^-(1/2 Pk1 + 1/2 Pk2 - 0.02) -
10^-(1/2 Pk1 + 1/2 Pk2 - 0.02))/(1 - ((10^-(1/2 Pk1 + 1/2 Pk2 - 0.02)
*10^-Pk1 + 2*10^-Pk1*10^-Pk2)/(
10^(-2 (1/2 Pk1 + 1/2 Pk2 - 0.02)) +
10^-(1/2 Pk1 + 1/2 Pk2 - 0.02)*10^-Pk1 +
10^-Pk1*10^-Pk2)))], {Pk1, -1, 20}, {Pk2, -5, 16},
PlotStyle -> Directive[RGBColor[0.5864078175768783, 0.26359194937432395`,
0.519486597936422], Opacity[0]], Filling -> Bottom, Mesh -> None,
BoundaryStyle -> None];

Show[cp3infsurface, cp3supsurface, shadow3inf, shadow3sup]
```

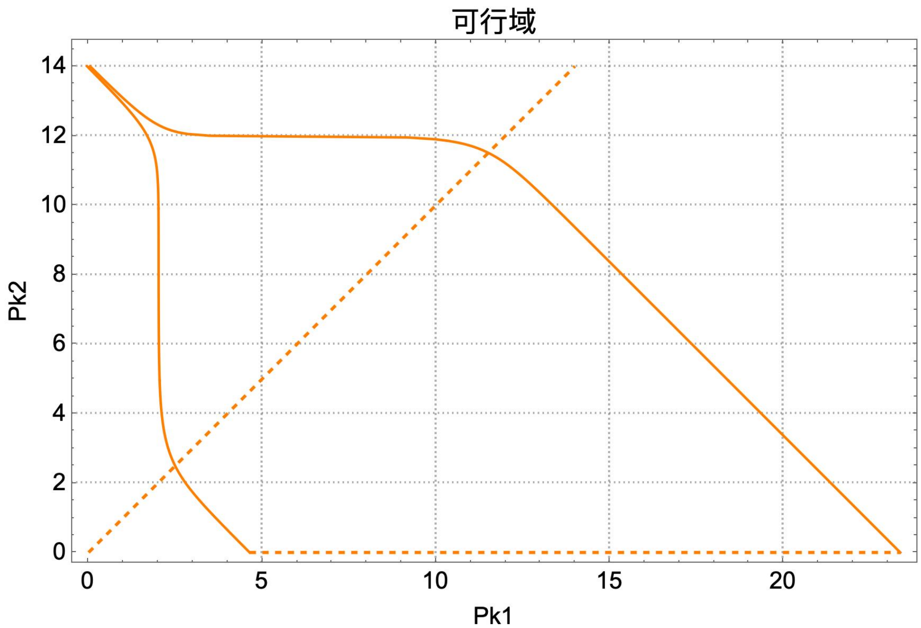

图 6: PH = 2 时可行域截面

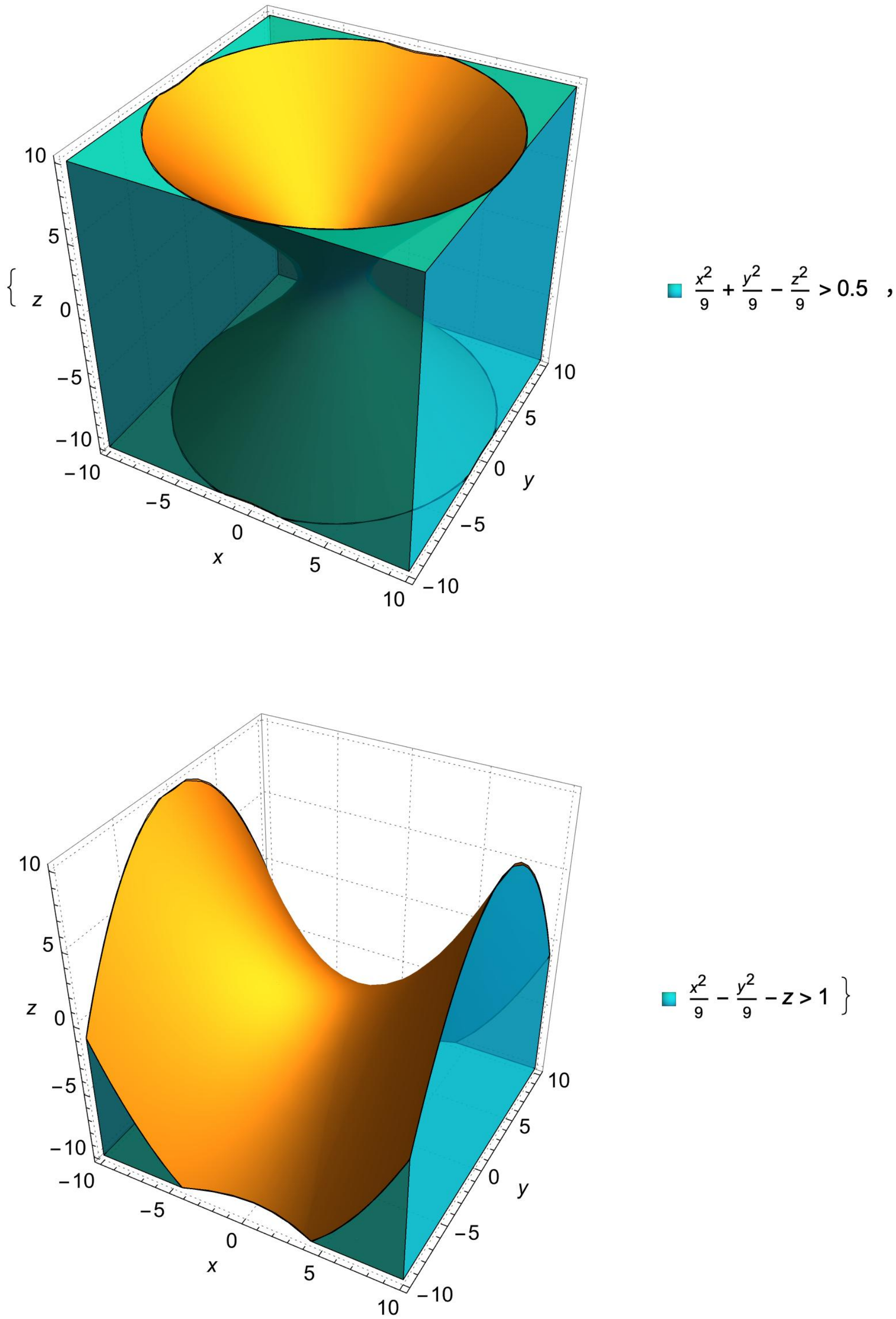

图 7: 以单叶抛物面和马鞍面为边界的区域

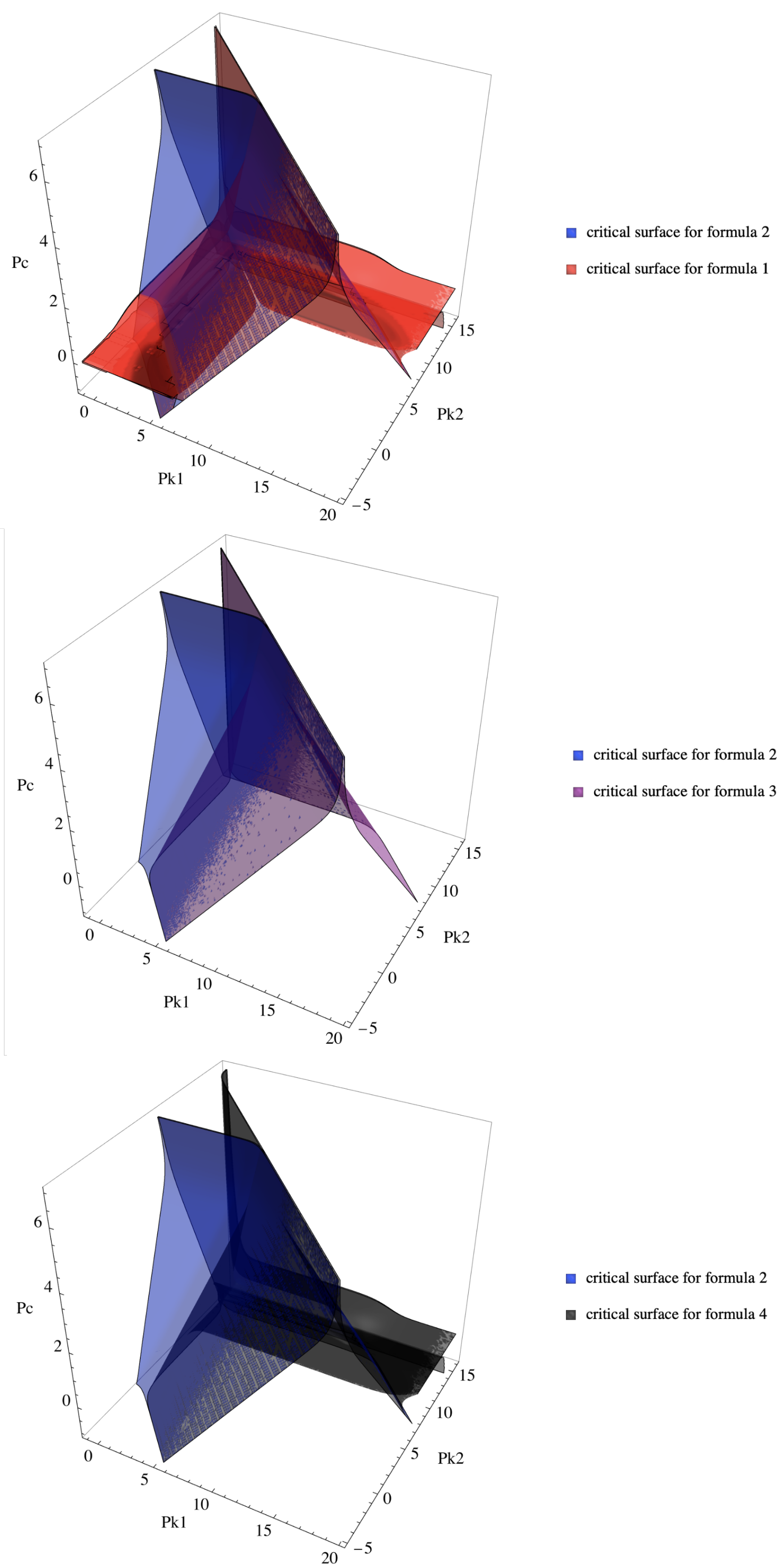
Pc
Pk1
Pk2
critical surface for formula 2
critical surface for formula 1
Pc
Pk1
Pk2
critical surface for formula 2
critical surface for formula 3
Pc
Pk1
Pk2
critical surface for formula 2
critical surface for formula 4

图 8: 可行域分别重叠