

分析化学教学中引入动态缓冲容量“去公式化”计算的新策略

张红医^{1,2,*}, 石志红^{1,2}, 张志军³

¹ 河北大学化学与材料科学学院, 河北 保定 071002

² 河北大学化学教学研究所, 河北 保定 071002

³ 沧州旭阳化工有限公司, 河北 沧州 061113

摘要: 缓冲容量是分析化学重要内容。目前教材中缓冲容量计算没有考虑缓冲溶液与样品溶液混合时体积的变化, 这种不考虑体积变化的缓冲容量被称为“静态”缓冲容量。而在实际应用中, 往往缓冲溶液与样品溶液混合后的体积远远大于缓冲溶液的原始体积, 此时需要考虑“动态”缓冲容量。这里提出了一种“动态”缓冲容量问题的“去公式化”解决方案, 它完全基于学科思想的底层逻辑, 不会增加学生学习的记忆负担。

关键词: 静态缓冲容量; 动态缓冲容量; 去公式化; GeoGebra软件

中图分类号: G64; O651

A New Strategy for “De-formulized” Calculation of Dynamic Buffer Capacity in Analytical Chemistry Education

Hongyi Zhang^{1,2,*}, Zhihong Shi^{1,2}, Zhijun Zhang³

¹ College of Chemistry and Materials Science, Hebei University, Baoding 071002, Hebei Province, China.

² Teaching Institute for Chemistry, Hebei University, Baoding 071002, Hebei Province, China.

³ Cangzhou Risun Chemicals Co., Ltd., Cangzhou 061113, Hebei Province, China

Abstract: Buffer capacity is an important concept in analytical chemistry. Conventional calculations often neglect volume changes that occurs when a buffer solution mixes with a sample solution, yielding what is termed “static” buffer capacity. In practical applications, however, the volume of the buffer solution mixed with the sample solution is often substantially greater than the original volume of the buffer solution, therefore necessitating the consideration of “dynamic” buffer capacity in textbook. This paper proposes a “de-formulized” strategy for addressing “dynamic” buffer capacity problem, which is completely based on the underlying logic of the discipline. This approach avoids adding to the memorization burden of students’ learning.

Key Words: Static buffer capacity; Dynamic buffer capacity; Calculation by de-formulized mode; GeoGebra software

众所周知, 缓冲溶液是分析化学中的一个重要内容, 因此有关缓冲溶液抵御外加酸碱引起pH变化的缓冲容量计算是必须掌握的一种能力。“缓冲溶液”这个词的出现可追溯到20世纪初。因为任何缓冲溶液的pH缓冲能力都是有限度的, 当外加的酸或碱过多或者过分稀释等都会导致缓冲溶液缓

收稿: 2023-09-07; 录用: 2023-09-20; 网络发表: 2023-09-27

*通讯作者, Email: hyzhang@hbu.edu.cn

基金资助: 2021年河北省课程思政示范课程; 材料化学国家一流专业(YS23-YLZY-021); 河北省研究生教育教学改革研究项目(YJG2023005, YJG2023003)

冲作用的下降或丧失。1922年Van Slyke提出了与改变缓冲溶液pH所需强酸或强碱量相关的缓冲值概念^[1]。1937年Kolthoff提出了表示 dc_b/dpH 的“缓冲容量”或“缓冲指数”的术语^[2]。目前教科书中缓冲容量 β 的定义基本上是沿用了Kolthoff的定义：使1 L缓冲溶液改变1个单位pH时所需要加入的强酸或强碱的量(见(1)式)^{[3]68-69,[4]137-138}。

$$\beta = \frac{dc_b}{dpH} = -\frac{dc_a}{dpH} \quad (1)$$

在不考虑溶液体积变化的前提下，弱酸及其共轭碱构成的缓冲溶液的缓冲容量可以通过下式给出^{[3]68-69,[4]137-138}：

$$\beta = 2.3\{[H^+] + [OH^-] + \frac{cK_a[H^+]}{([H^+] + K_a)^2}\} \quad (2)$$

式中， c 为缓冲溶液的总浓度。

在考虑缓冲溶液使用过程中溶液体积变化时，彭笑刚^[5]将缓冲容量的计算修改为：

$$\beta = \beta_{H^+} + \beta_{OH^-} + \beta_{HA} = \varphi_{c_b} \ln 10 (\varphi_V [H^+] + \varphi_V [OH^-] + \frac{cK_a[H^+]}{([H^+] + K_a)^2}) \quad (3)$$

$$\varphi_V = \frac{V}{V_0} = \frac{c + C_b + C_a}{C_b + [HA] + [H^+] - [OH^-]} \quad (4)$$

$$\varphi_{c_b} = \frac{V}{V_0} = \frac{C_b}{C_b + [HA] + [H^+] - [OH^-]} \quad (5)$$

式中， V 为加入强碱(或强酸)过程中溶液的总体积； V_0 为缓冲溶液的初始体积； C_b (或 C_a)为向缓冲溶液体系中加入的一元强碱(或强酸)的初始浓度； $[HA]$ 为加入强碱(或强酸)过程中某时刻的HA的平衡浓度。

同样，在考虑缓冲溶液使用过程中溶液体积变化时，为了回答这样的问题：“当一定量缓冲溶液的pH允许改变 n 个单位时，计算所能对抗外加酸或碱的最大量”，戴明^[6,7]给出了积分式缓冲容量计算方法：

$$\beta_a = \frac{(10^n - 1)[A^-][HA]}{10^n[HA] + [A^-]} \quad (6)$$

$$\beta_b = \frac{(10^n - 1)[A^-][HA]}{10^n[A^-] + [HA]} \quad (7)$$

Michałowski等^[8]将缓冲容量的计算分为“静态”缓冲容量和“动态”缓冲容量。所谓“静态”情况就是计算过程中假定构成缓冲溶液的各组分浓度不发生变化，如前面的(2)式；所谓“动态”情况就是计算过程中认为构成缓冲溶液的各组分浓度会随着外来溶液体积而变化，类似外来溶液滴定缓冲溶液的情形。并且给出了动态缓冲容量 β_V 的计算方法如下^[8]：

$$\beta_V = \frac{dc_b}{dpH} = -\frac{dc_a}{dpH} \quad (8)$$

$$c_b = C_b \cdot \frac{V}{V + V_0} \quad (9)$$

$$\beta_V = \frac{dc_b}{dV} \cdot \frac{dV}{dpH} = \frac{C_b \cdot V_0}{(V + V_0)^2} \cdot \frac{dV}{dpH} \quad (10)$$

式中， C_b 代表外加强碱的初始浓度； c_b 代表外加强碱在缓冲溶液中的浓度； V 代表外加强碱的加入体积； V_0 代表缓冲溶液的初始体积。

从前面的分析可见，当缓冲溶液使用中需要以一定的体积比与样品溶液混合时，尤其是混合后与缓冲溶液原始体积相比变化较大时，在计算过程中需要考虑体积的影响；如果不考虑体积影响，

而是继续套用(2)式进行“静态”缓冲容量的计算势必导致结果的较大误差(详见后面的例题)。尽管如此,现行的教材中仍只有“静态”缓冲容量的介绍,却鲜有“动态”缓冲容量的讨论。另外,如果生搬硬套文献的方法^[5-8],直接将(3)–(10)引入到教材中,势必增加学生的公式记忆负担。而按照布鲁姆的理论,单纯记忆处于认知领域里教育目标的最低层次^[9]。在考虑将“动态”缓冲容量引入教材的时候,要做到:既要实现高阶的教学目标,又不增加学生的公式记忆负担。为此,本文在“强模型化、融信息化、去公式化、增可视化”^[10]分析化学教学新策略的基础上,借助“三步模型法”和GeoGebra^[11]命令nsolutions,形成了涉及“动态”缓冲溶液应用问题的“去公式化”解决方案。本文以文献[5–7]给出的两个例题为目标,用本文提出的“去公式化”方法对其进行求解,并将新方法结果与文献结果进行了对照,证明本文方法的可行性和科学性。

1 “动态”缓冲容量问题的“去公式化”解决方案

这里所讲的“去公式化”,指的是不需要学生在学习这部分内容时额外记忆一些公式和公式所对应的类型;在“强模型化、融信息化、去公式化、增可视化”分析化学教学新理念的指导下所实现的“去公式化”。强模型化就是在电荷平衡关系式和形态分布系数(稀释定律)基础上通过“三步模型”法建立溶液pH与样品加入体积之间的函数依存关系;融信息化就是选择GeoGebra软件^[11]为辅助工具,解决上述模型问题。GeoGebra特别适合在分析化学教学中使用,因为它具有开放获取、兼容性好、几乎采用自然语言编程等突出优点。

2 案例一

问在20.0 mL HCl缓冲液中,需加0.100 mol·L⁻¹的NaOH多少mL才能使其pH值由pH = 1.00变为pH = 1.10^[5]。

这是一种强酸体系的缓冲溶液。按照三步模型法,列出如下关系式:

第一步电荷平衡关系式:

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \quad (11)$$

第二步稀释定律:

$$[\text{H}^+] + \frac{c_{\text{NaOH}}^0 V}{V + V_0} = [\text{OH}^-] + \frac{c_{\text{HCl}}^0 V_0}{V + V_0} \quad (12)$$

第三步根据pH与[H⁺]的关系,有:

$$10^{-\text{pH}} + \frac{c_{\text{NaOH}}^0 V}{V + V_0} = 10^{-14+\text{pH}} + \frac{c_{\text{HCl}}^0 V_0}{V + V_0} \quad (13)$$

式中, c_{HCl}^0 代表盐酸溶液的初始浓度; c_{NaOH}^0 代表氢氧化钠的初始浓度; V_0 代表盐酸溶液的初始体积; V 代表加入到盐酸溶液中的氢氧化钠体积。

加入氢氧化钠之前,因为 $V = 0$, 则(13)式可变换为:

$$10^{-1.00} = 10^{-14+1.00} + c_{\text{HCl}}^0 \quad (14)$$

加入氢氧化钠之后,则(13)式可变换为:

$$10^{-\text{pH}_{\text{end}}} + \frac{c_{\text{NaOH}}^0 V_{\text{end}}}{V_{\text{end}} + V_0} = 10^{-14+\text{pH}_{\text{end}}} + \frac{c_{\text{HCl}}^0 V_0}{V_{\text{end}} + V_0} \quad (15)$$

将题设中的已知条件代入到(15)式,有:

$$10^{-1.10} + \frac{0.1000V_{\text{end}}}{V_{\text{end}} + 20} = 10^{-14+1.10} + \frac{c_{\text{HCl}}^0 20}{V_{\text{end}} + 20} \quad (16)$$

式(14)和(16)中有两个未知量: V_{end} 和 c_{HCl}^0 , 所以联立这两个方程就可以求出这两个未知量。因为GeoGebra只默认未知数为 x, y , 所以在使用GeoGebra求解之前需要进行如下转换: 令 $x = c_{\text{HCl}}^0$,

$y = V_{\text{end}}$ 。式(14)和(16)可以改写为:

$$10^{-1.00} = 10^{-14+1.00} + x \quad (17)$$

$$10^{-1.10} + \frac{0.1000y}{y + 20} = 10^{-14+1.10} + \frac{x20}{y + 20} \quad (18)$$

按照下列步骤使用GeoGebra解方程组: 第一步, 打开GeoGebra软件^[11]; 第二步, 在录入区第一行键入式(17), 回车后光标进入第二行; 第三步, 在第二行键入式(18); 第四步, 在第四行键入 `nsolutions({eq1,eq2})`; 然后就会得到方程组的解 $x = 0.10, y = 2.29$, 所以需要加入NaOH溶液为 2.29 mL, 结果与文献[5]完全一致, 而我们的计算不需要额外的公式, 整个推演过程都是基于分析化学的底层逻辑。

3 案例二

在文献[7]给出了一道例题(原题在现行分析化学教材中^{[3]130-131, [4]202-203})涉及缓冲溶液缓冲能力的计算, 题干为“用 $0.0200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA)溶液滴定 $25.00 \text{ mL } 0.0200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb^{2+} 溶液, 若 Pb^{2+} 溶液的 $\text{pH} = 5.0$, 如何控制溶液的 pH 在整个滴定过程中不超过 0.2 pH 单位?”

此题所选的缓冲体系为六亚甲基四胺及加入硝酸所形成的共轭酸 ($\text{p}K_{\text{a}} = 5.3$)。依据三步模型法, 在六亚甲基四胺及其共轭酸构成的缓冲液中加入强酸 c_{a} 后有:

第一步电荷平衡关系式:

$$[\text{H}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] + c_{\text{a}} + [\text{NO}_3^-] \quad (19)$$

由于 $[\text{H}^+]$ 是在EDTA与 Pb^{2+} 发生络合反应时生成的, 所以与EDTA的加入量有关系, 有:

第二步稀释定律:

$$[\text{H}^+] + \frac{(c_1 + c_2)V_0}{V + V_0} \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{\text{a}}^{\text{BH}^+}} = [\text{OH}^-] + \frac{2c_{\text{Y}}^0V}{V + V_0} + \frac{c_1V_0}{V + V_0} \quad (20)$$

式中, c_{Y}^0 为EDTA的初始浓度; V 为EDTA的加入体积; c_1, c_2 分别为缓冲液中六亚甲基四胺的共轭酸以及六亚甲基四胺的初始浓度。

第三步根据 pH 与 $[\text{H}^+]$ 的关系, 有:

$$10^{-\text{pH}} + \frac{c \cdot 25}{V + 25} \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{pH}} + 10^{-5.3}} = 10^{-14+\text{pH}} + \frac{2 \times 0.02V}{V + 25} + \frac{c_1 \cdot 25}{V + 25} \quad (21)$$

在滴入EDTA前, (21)式可写为:

$$10^{-5} + c \frac{10^{-5}}{10^{-5} + 10^{-5.3}} = 10^{-14+5} + c_1 \quad (22)$$

当EDTA加入体积为 25.00 mL 时, (22)式则可写为:

$$10^{-4.8} + \frac{c}{2} \frac{10^{-4.8}}{10^{-4.8} + 10^{-5.3}} = 10^{-14+4.8} + 0.02 + \frac{c_1}{2} \quad (23)$$

式(22)和(23)中有两个未知量: c 和 c_1 , 所以联立这两个方程就可以求出这两个未知量。因为GeoGebra只默认未知数为 x, y , 所以在使用GeoGebra解方程组之前需要进行如下转换: $x = c, y = c_1$ 。式(22)和(23)可以改写为:

$$10^{-5} + x \frac{10^{-5}}{10^{-5} + 10^{-5.3}} = 10^{-14+5} + y \quad (24)$$

$$10^{-4.8} + \frac{x}{2} \frac{10^{-4.8}}{10^{-4.8} + 10^{-5.3}} = 10^{-14+4.8} + 0.02 + \frac{y}{2} \quad (25)$$

按照下列步骤使用GeoGebra解方程组: 第一步, 打开GeoGebra软件^[11]; 第二步, 在录入区第一行键入式(24), 回车后光标进入第二行; 第三步, 在第二行键入式(25); 第四步, 在第四行键入

nsolutions({eq1,eq2}): 然后就会得到结果 $x = 0.43$, $y = 0.28$, 也就是 $c = 0.43 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。文献[7]选用 $\text{p}K_{\text{a}} = 5.3$ 采用公式(6)得到与我们完全一致的结果, 而本文方法不需要记忆额外的公式, 推演过程完全基于分析化学的底层逻辑。另外, 可以发现教材中结果为 $0.39 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 与我们的结果有明显区别。教材^{[3]130-131,[4]202-203}中因为没有考虑缓冲液使用时体积的变化, 而直接套用公式(2), 混淆了“静态”缓冲容量和“静态”缓冲容量的区别和适用场景, 所以导致了约-9.3%的计算误差。

4 结语

在缓冲溶液实际应用过程中, 常把一定体积的样品溶液与缓冲溶液混合。当最终溶液体系的体积与缓冲液初始体积存在较大变化时, 如果还是套用“静态”缓冲容量的计算公式, 必然会出现较大的误差。然而, 目前教材中只讲授“静态”缓冲容量的计算, 而忽略了“动态”缓冲容量的讨论, 因此将“动态”缓冲容量的讨论引入到分析化学教材中是必要的。着眼于将“动态”缓冲容量新概念纳入到分析化学教学中且不增加学生公式记忆负担的教学内容改革目标, 本文提出了一种新途径: 将基于分析化学底层逻辑(电荷平衡关系式、形态分布系数和稀释定律)建立的缓冲容量问题数学模型, 与GeoGebra软件(简单的一个命令nsolutions)代数求解的便捷性完美结合, 实现了“动态”缓冲容量相关计算问题的“去公式化”解决方案。

参 考 文 献

- [1] Van Slyke, D. R. *J. Biol. Chem.* **1922**, 52, 525.
- [2] Kolthoff, I. M.; Rosenblum, C. *Acid-Base Indicators*; Macmillan: New York, NY, USA, 1937; p. 25.
- [3] 彭崇慧, 冯建章, 张锡瑜, 李娜, 张新祥. 分析化学——定量化学分析简明教程. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2020.
- [4] 武汉大学主编. 分析化学(上册). 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2016.
- [5] 彭笑刚. 大学化学, **1987**, 2 (5), 39.
- [6] 戴明, 李俊义. 华中师院学报(自然科学版), **1980**, No. 3, 96.
- [7] 岳宣峰, 段亚娟, 孙君岳, 简亚军, 张延妮. 大学化学, **2021**, 36 (9), 193.
- [8] Michałowska-Kaczmarczyk, A. M.; Michałowski, T. *J. Solut. Chem.* **2015**, 44, 1256.
- [9] 祝珣, 马文静. 中国大学教学, **2014**, No. 9, 67.
- [10] 张红医, 何珺瑶, 石志红. 大学化学, **2023**, 38 (11), 293.
- [11] GeoGebra for Teaching and Learning Math. [2023-09-25]. <https://ggb123.cn/calculator>