

文章编号 :1007-649X(2000)03-0023-03

pH 的操作定义

李健美¹, 祁秀香², 陈 静¹, 段 平¹

(1. 郑州工业大学化工学院, 河南 郑州 450002; 2. 郑州大学化学化工学院, 河南 郑州 450052)

摘 要: 根据 pH 操作定义求算 pH 值的量方程, 当前存在两种表示形式, 其原因是国际标准 ISO 和我国国家标准 GB 3102.8 中对 pH 操作定义采用的电池与我国实际惯用的 pH 操作定义选用的电池不同, 通过推导, 指出这种不同并不影响 pH 的测量结果, 该结论对电化分析和物理化学具有参考价值。

关键词: pH 标准; pH 标度; 电动势; 操作定义

中图分类号: O 646 **文献标识码:** A

pH 在化学、化工领域中被广泛应用, 但是在应用中存在着关于 pH、pH 基准、pH 标准、pH 标度、pH 的操作定义等概念含糊不清、表征不一的现象, 甚至出现一种文献指责另一文献是错误的, 这样会使读者产生质疑或造成文献误解。本文澄清一些易混淆的概念, 阐释了根据 pH 操作定义求算 pH 值表示式不统一的原因, 并提出了解决建议。

1 pH 和 pH 标度

1.1 pH

pH 是表示水溶液(非水溶液也可应用, 但与水系不同)酸碱性的一个重要而特殊的量, 是唯一的一个用量符号表示量名称的量, 也是唯一用正体书写量符号的量。1909 年丹麦生物化学家 Sørensen 提出用氢离子浓度的负对数定义 pH, 即

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+), \quad (1)$$

由于对非量纲一的量取对数无意义, 式(1)改为

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+), \quad (2)$$

国际理论与应用化学联合会(IUPAC)推荐^[1]在 $n < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 对于既非强酸性又非强碱性, $2 < \text{pH} < 12$ 的稀薄溶液, pH 定义为

$$\begin{aligned} \text{pH} = & -\lg \{\gamma_{\pm} c(\text{H}^+)/c^\ominus\} \pm 0.02 = \\ & -\lg \{\gamma_{\pm} m(\text{H}^+)/m^\ominus\} \pm 0.02, \end{aligned} \quad (3)$$

这样规定的 pH 定义只有形式上的意义, 称为 pH 的形式定义或概念定义。对于单个游离的 H^+ , $c(\text{H}^+)$, $m(\text{H}^+)$, $a(\text{H}^+)$ 均无法测定, pH 值只能用相对的测量方法。

1.2 pH 标度^[2]

相对测量方法是指按照一定的方法测定出几种指定标准缓冲溶液的 pH 值, 作为 pH 测量的基准, 采用统一的基准, 使测量具有可比性, 被规定的缓冲溶液称为基准缓冲溶液, 以其 pH 值作为 pH 测量的基准点, 即建立 pH 标度。可见, pH 标度像温度标度一样具有相对意义。

pH 标度采用无液接界电池电动势测量法确定。目前我国已建立了 6 种基准缓冲溶液, 从 0 ~ 95 °C, 100 ~ 150 °C 水溶液酸度基准, 精确度达到了国际先进水平。美国的 NBS pH 标度选用一系列参比物质, 称 pH 标度的多标准制。英国的 BSI pH 标度采用的是单一标准物质, 即规定 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 邻苯二甲酸氢钾水溶液在 15 °C 的 pH 为 4.000, 在 t °C 的 pH 按下式计算:

$$\text{pH} = 4.000 + \frac{1}{2} \left(\frac{t - 15}{100} \right)^2, \quad (4)$$

结果与 NBS pH 标度相近。IUPAC 曾推荐采用 NBS 的 5 种参比标准物质, 1981 年国际会议通过了折衷建议, 肯定了多标准方法和单标准方法各具优点, 并承认 NBS pH 标度和 BSI pH 标度都有合法性^[2]。通常 pH 测量精密度是 $\pm 0.05 \text{ pH}$ 单位, 因此使用不同的 pH 标度对一般测量影响不大。

pH 标准与 pH 基准是两个不同的概念, 实际应用中有时不加区分。pH 基准采用无液接界电池电动势测量法确定, pH 标准采用有液接界电池电动势测量法确定, pH 标准的测量是在有液接电池中, 先后置入基准缓冲溶液($\text{pH}_{\text{基}}$ 已测出)和同一

收稿日期 2000-04-18; 修订日期 2000-05-29

基金项目 河南省自然科学基金资助项目(994031700)

作者简介 李健美(1938-), 女, 河南省开封市人, 郑州工业大学教授, 主要从事化工腐蚀机理及防护方面的研究。

名称的标准缓冲溶液,在相同条件下分别测得电动势 $E_{\text{基}}$ 和 $E_{\text{标}}$,根据电动是差与 pH 差的线性关系可求得 $\text{pH}_{\text{标}}$,通常在电化学分析中使用 pH 标准,如酸度计定位用的就是标准缓冲溶液及其测量方法,只有在要求高精度测量时才用 pH 基准。

2 pH 的操作定义^[2]

目前在电化学分析中广泛采用 pH 的操作定义,即通过标准比较法测定两电池电动势之差而确定溶液的 pH 值。

2.1 pH 的测量^[3]及表示

以指示电极、参比电极和标准溶液(pH_{S})组成有液接界电池,测其电动势 E_{S} ,在相同条件下将标准溶液换成待测溶液(pH_{X}),再测电动势 E_{X} ,国际标准 ISO 31/8、IUPAC、我国标准^[4]GB 3102.8 均使用如下电池:

E_{S} : 参比电极 | KCl 浓溶液 || 溶液 S | H_2 | Pt;

E_{X} : 参比电极 | KCl 浓溶液 || 溶液 X | H_2 | Pt,

如果溶液 S 和溶液 X 中的液接电势 φ_{j} 和参比电极电势 $\varphi_{\text{参}}$ 在恒温下恒定,则

$$E_{\text{S}} = \varphi^{\ominus} \left(\text{H}^+ / \frac{1}{2} \text{H}_2 \right) - RT / F \ln \left\{ [\text{H}_2] / \text{P}^{\ominus} \right\}^{\frac{1}{2}} / a(\text{H}^+) \} - \varphi_{\text{参}}, \quad (5)$$

令 $\varphi_0 = \varphi^{\ominus} \left(\text{H}^+ / \frac{1}{2} \text{H}_2 \right) - RT / F$

$$F \ln \left\{ [\text{H}_2] / \text{P}^{\ominus} \right\}^{\frac{1}{2}} - \varphi_{\text{参}},$$

式(5)可写成

$$E_{\text{S}} = \varphi_0 + (RT/F) \ln a(\text{H}^+) = \varphi_0 - (RT \ln 10 / F) \text{pH}_{\text{S}}, \quad (6)$$

或 $\text{pH}_{\text{S}} = (\varphi_0 - E_{\text{S}}) F / (RT \ln 10)$, (7)

同理可得 $\text{pH}_{\text{X}} = (\varphi_0 - E_{\text{X}}) F / (RT \ln 10)$, (8)

式(8) - 式(7)得

$$\text{pH}_{\text{X}} = \text{pH}_{\text{S}} + (E_{\text{S}} - E_{\text{X}}) F / (RT \ln 10), \quad (9)$$

当前也有一些中外文文献^[5,6]中待测溶液 pH_{X} 用下式表示

$$\text{pH}_{\text{X}} = \text{pH}_{\text{S}} + (E_{\text{X}} - E_{\text{S}}) F / (RT \ln 10), \quad (10)$$

式(9)式(10)显然不同,产生这种差异的原因是电池图解符号不统一所造成的。

2.2 两套电池图解符号

电池图解符号用以表示电池的组成,本世纪中期,国际上用两套电极电势符号和电池图解符号,一套是欧洲国家采用以还原反应表示电极反应,电极电势称还原电势,电池图解符号规定正极

在右,负极在左.以丹尼尔电池为例,则电极反应:
 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$, $\varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$ (还原电势);
 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$, $\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.337 \text{ V}$ (还原电势).电池图解符号为

$$(-) \text{Zn} | \text{Zn}^{2+} \{ a(\text{Zn}^{2+}) \} || \text{Cu}^{2+} \{ a(\text{Cu}^{2+}) \} | \text{Cu} (+);$$

电动势 $E^{\ominus} = \varphi_{+}^{\ominus} - \varphi_{-}^{\ominus}$,

另一套是美国为主采用相反的符号,即上例中 $\varphi^{\ominus} \text{Zn}/\text{Zn}^{2+} = 0.763 \text{ V}$ (氧化电势),电池图解符号是正极在左,负极在右,两套符号共存给应用带来不便,1953 年 IUPAC 在斯德哥尔摩接受应用欧洲惯例,这一约定逐步被世界各国所采纳。

2.3 pH 测量电池

实际 pH 测量电池中指示电极是一氢离子响应电极,如氢电极、玻璃电极、醌氢醌电极,最常用的是玻璃电极.参比电极如甘汞电极、银-氯化银电极、铊汞齐-氯化亚铊电极,最常用的是甘汞电极.通常 pH 计是以玻璃电极为负极,甘汞电极为正极设计的,按照斯德哥尔摩约定(以下称“约定”),电池图解符号为

$$(-) \text{Pt} | \text{H}_2 | \text{溶液 S (X)} || \text{KCl 浓溶液} | \text{甘汞电极} (+).$$

对氢离子可逆的指示电极,其电极电势与氢离子活度 $a(\text{H}^+)$ 有如下关系:

$$\varphi \left(\text{H}^+ / \frac{1}{2} \text{H}_2 \right) = \varphi^{\ominus} \left(\text{H}^+ / \frac{1}{2} \text{H}_2 \right) + (RT \ln 10 / F),$$

$$\lg a(\text{H}^+) = - (RT \ln 10 / F) \text{pH}_{\text{S}}. \quad (11)$$

上述电池中,

$$E_{\text{S}} = E_{\text{甘}} + E_{\text{j}} - E_{\text{玻}} = E_{\text{甘}} + E_{\text{j}} + (RT \ln 10 / F) \text{pH}_{\text{S}}, \quad (12)$$

溶液 S 换成溶液 X,则

$$E_{\text{X}} = E_{\text{甘}} + E_{\text{j}} + (RT \ln 10 / F) \text{pH}_{\text{X}}, \quad (13)$$

$E_{\text{甘}}$ 和液接界电势 E_{j} 在式(12)式(13)中相等,

由式(13) - 式(12)得

$$\text{pH}_{\text{X}} = \text{pH}_{\text{S}} + (E_{\text{X}} - E_{\text{S}}) F / (RT \ln 10), \quad (14)$$

电池图解符号如改为

$$(-) \text{甘汞电极} | \text{KCl 浓溶液} || \text{溶液 S (X)} | \text{H}_2 | \text{Pt} (+).$$

则 $E_{\text{S}} = E_{\text{玻}} + E_{\text{j}} - E_{\text{甘}} = - (RT \ln 10 / F) \text{pH}_{\text{S}} + E_{\text{j}} - E_{\text{甘}}, \quad (15)$

$$E_{\text{X}} = - (RT \ln 10 / F) \text{pH}_{\text{X}} + E_{\text{j}} - E_{\text{甘}}, \quad (16)$$

式(16) - 式(15)得

$$\text{pH}_{\text{X}} = \text{pH}_{\text{S}} + (E_{\text{S}} - E_{\text{X}}) F / (RT \ln 10).$$

可见,电池图解符号的不同会导致 pH_{X} 表示式不同.通过讨论可见, IUPAC 在 pH 的操作定义中所选用的电池图解符号与 IUPAC 关于电池图解符号的“约定”形式是不一致的,这正是有的文献^[1]批评式(9)是错误的症结所在。

实际上, IUPAC 在两处所规定的电池图解符号并无实质性矛盾, 作为一种定义应具广义性, 上述电池中如果将指示电极由玻璃电极换成醌氢醌电极, 因为醌氢醌电极的 $\varphi^{\ominus}(25\text{ }^{\circ}\text{C}, \text{对 NHE}) = 0.6998\text{ V}$, 远大于 $\varphi_{\text{甘}}^{\ominus}$, 按照“约定”书写电池应为 $(-)\text{甘汞电极}|\text{KCl 浓溶液}||\text{氢醌溶液}, \text{Pt}(+)\text{;}$ 自然可得到 $\text{pH}_X = \text{pH}_S + (E_S - E_X)F/(RT\ln 10)$; 显然, 与通常以玻璃电极为指示电极的实际 pH 操作电池, 所得 pH_X 表示式不同。

由于参比电极和指示电极都不是单一的, 且可选择不同的参比电极和指示电极组合电池, 即使都遵守“约定”书写电池符号, 也会出现参比电极或在左、或在右两种情况, 而定义通式只能规定一种, 于是 IUPAC 推荐参比电极在左, 指示电极在右的电池图解符号, 不论 $\varphi_{\text{指}} \geq \varphi_{\text{参}}$ 的电池均可使用, 只是测得 E_S, E_X 的符号不同而已, 当 $\varphi_{\text{指}} < \varphi_{\text{参}}$ 时, 测得 E_S, E_X 均为负值, 代入式(7)(8), 得

$$\text{pH}_S = F/(RT\ln 10) (\varphi_0 + E_S); \quad (17)$$

$$\text{pH}_X = F/(RT\ln 10) (\varphi_0 + E_X). \quad (18)$$

由式(18)–式(17)得

$$\text{pH}_X = \text{pH}_S + (E_X - E_S)F/(RT\ln 10),$$

结果与式(14)相同, 说明规定一种电池图解符号并不影响实际 pH 测量结果, 只是 IUPAC 推荐的电池图解符号与惯用的具体的 pH 测量电池未能吻合, 因而造成了误解。

3 结束语

(1) 当前国内外关于 pH 操作定义采用的电池图解符号是两套并存共用, 相应的 pH_X 表示式

亦各不相同, 但二者只存在形式上的差异而没有本质上的不同, 条件恒定时 pH 测量结果相等。

(2) 造成 pH 操作定义两套电池图解符号并用的原因是实际 pH 测量中普遍选用一种具体的参比电极——甘汞电极(正极)和指示电极——玻璃电极(负极), 根据“约定”, 参比电极在右, 指示电极在左。而 IUPAC 在 pH 操作定义中是规定通用的参比电极在左, 指示电极在右的电池图解符号。

(3) 为了避免文献误解, 并考虑实际 pH 测量的惯例, 建议国家标准将两套电池图解符号统一起来, 最好采用我国广大科教工作者所熟悉的惯用方法, 在完善过程中应对 GB 3102.8(补充件)所用的电池图解符号加以注释。

参考文献:

- [1] IUPAC. 物理化学中的量单位和符号[M]. 第四版. 刘天和, 译. 北京: 中国标准出版社, 1992. 129–131.
- [2] IUPAC–AEPE. Definition of pH scales, standard reference values, measurement of pH and related terminology[J]. Pure and Applied Chemistry, 1983(57): 531–542.
- [3] 皮以凡. 氧化还原滴定法及电位分析法[M]. 北京: 高等教育出版社, 1987. 98–99.
- [4] GB 3102.8–93, 量和单位[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994. 224.
- [5] BATER R G. Determination of pH Theory and Practice [M]. 2nd edn. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1973.
- [6] 蔡铭生. 法定计量单位使用手册[M]. 北京: 中国计量出版社, 1988. 224.

The Operational Definition of pH

LI Jian – mei¹, Qi Xiu – xiang², CHEN Jing¹, DUAN Ping¹

(1. College of Chemical Engineering Zhengzhou University of Technology Zhengzhou 450002, China; 2. College of Chemistry & Chemical Engineering Zhengzhou University Zhengzhou 450052, China)

Abstract There are two different expression equations about the pH calculation based on the operational definition of pH. The reason is that the cell used to operational definition of pH in ISO and national standard GB 3102.8 is different than that in our internal convention. According to the inference, this paper indicates that the difference will not influence the measured result of pH. This research has references value in electrochemical analysis and physico – chemistry.

Key words pH standard; pH scale; electromotive force; operational definition

万方数据