

分布分数四则运算的新方法*

龙文清

(井冈山师范学院化学系, 吉安 343009)

摘要 基于代数法建立了溶液中同种物质不同型体分布分数四则运算的新方法。该方法仅需对 pL 及相关 lgK 进行少量加、减及以 10 为底的乘方运算。该方法简便、快速, 计算结果的相对误差可预先设置, 一般不超过 5%。

关键词 型体 分布分数 四则运算

平均配位数 \bar{n} 又称形成函数或 Bjerrum 函数, 它反映了络合物的络合程度。缓冲指数 β^D 又称微分缓冲容量, 是酸碱滴定曲线上指定点斜率(即敏锐指数)的倒数, 它反映了滴定曲线的陡峭程度。 \bar{n} 和 β^D 的计算一般采用传统代数法人工手算^[1~3], 过程相当繁琐。笔者曾报道计算分布分数的新方法^[4,5], 以此为基础, 提出了一种分布分数四则运算的人工手算新方法, 使得 \bar{n} 及 β^D 等的计算简便、快速, 计算结果的相对误差一般不超过 5%。

1 理论推导

文献[5]指出, 型体 ML_i (电荷省略, 下同) 的分布分数 δ_{ML_i} 可按式(1)计算:

$$\lg\delta_{ML_i} = \lg\delta_{ML_i(\text{直})} - h \quad (1)$$

$\lg\delta_{ML_i(\text{直})}$ 与配体平衡浓度 [L] 的负对数 pL 呈直线关系, 可通过文献[5]中的有关公式求算或根据浓度对数图中直线函数的规律直接计算。h 由式(2)决定:

$$h = \lg(1 + 10^{-|pL - \lg K_{\text{邻}}|} + 10^{-|2pL - \lg K_{\text{邻}} - \lg K_{\text{间}}|}) \quad (2)$$

$\lg K_{\text{邻}}$ 和 $\lg K_{\text{间}}$ 分别表示数值上与 pL 相邻和相间的逐级稳定常数 K 的对数。若某个 $\lg K$ 恰巧等于 pL, 则按相邻关系处理。由式(2)可知, 若式中指数项的绝对值不小于 1.3, 则忽略该指数所在乘方项而引起的相对误差不会大于 5%。本文即以此为参照, 控制计算结果的相对误差不超过 5%。

对于同种物质的 m 个不同型体分布分数 δ_i , 由式(1)可导出和与积的关系式(3)和(4):

$$\sum_{i=1}^m \delta_i = 10^{-h} \sum_{i=1}^m 10^{\lg\delta_i(\text{直})} \quad (3)$$

$$\prod_{i=1}^m \delta_i = 10^{\sum_{i=1}^m \lg\delta_i(\text{直}) - mh} \quad (4)$$

同理, 视具体情况可写出差和商的相应关系式。

2 应用示例

例 1 计算溶液中络离子的平均配位数 \bar{n} 。

(1) $pCl = 3.20$ 时, $Hg(\text{II}) - Cl$; (2) $pNH_3 = 3.00$

时, $Cu(\text{II}) - NH_3$; (3) $pNH_3 = 1.00$ 时, $Zn(\text{II}) - NH_3$; (4) $pCN = 6.00$ 时, $Cd(\text{II}) - CN$ 。已知 $HgCl_4^{2-}$ 、 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 、 $Zn(NH_3)_4^{2+}$ 及 $Cd(CN)_4^{2-}$ 的 $\lg K_1 \sim \lg K_4$ 分别为 6.74、6.48、0.85、1.00, 4.15、3.48、2.90、2.14、2.27、2.34、2.40、2.05 及 5.54、5.00、4.72、3.52。

解: 对于络合物 ML_n , 在给定配体平衡浓度条件下的平均配位数 \bar{n} 为^[2,3]:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^n i\beta_i [L]^i}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i} = \sum_{i=1}^n i\delta_{ML_i} \quad (5)$$

在式(5)中, β_i 为络合物 ML_n 的第 i 级累积稳定常数。根据式(3), 由式(5)得:

$$\bar{n} = 10^{-h} \sum_{i=1}^n i \times 10^{\lg\delta_{ML_i(\text{直})}} \quad (6)$$

溶液中络离子的配位数 \bar{n} 计算如下:

(1) 由于 pCl 与各 $\lg K$ 相差甚大, 由式(2)得:

$$h = 0$$

由于 $\lg K_3 < pCl < \lg K_2$, 故 $HgCl_2$ 占优势, 由式(6)得:

$$\bar{n} = 10^{-h} (10^{pCl - \lg K_2} + 2 + 3 \times 10^{-pCl + \lg K_3} + 4 \times 10^{-2pCl + \lg K_3 + \lg K_4}) = 2.014$$

(2) 由式(2)得:

$$h = \lg(1 + 10^{-|pNH_3 - \lg K_2|} + 10^{-|pNH_3 - \lg K_3|} + 10^{-|2pNH_3 - \lg K_3 - \lg K_4|}) = 0.3493$$

由于 $\lg K_3 < pNH_3 < \lg K_2$, 故 $Cu(NH_3)_2^{2+}$ 占优势, 由式(6)得:

$$\bar{n} = 10^{-h} (10^{pNH_3 - \lg K_2} + 2 + 3 \times 10^{-pNH_3 + \lg K_3} + 4 \times 10^{-2pNH_3 + \lg K_3 + \lg K_4}) = 2.305$$

(3) 由式(2)得:

* 江西省教育厅资助课题(赣教计字[2001]361号)

收稿日期: 2002-05-23

$$h = \lg(1 + 10^{-1} p\text{NH}_3 - \lg K_4) = 0.03708$$

由于 $p\text{NH}_3 < \lg K_4$, 故 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 占优势, 由式

(6) 得:

$$\bar{n} = 10^{-h} (10^{3p\text{NH}_3 - \lg K_2 - \lg K_3 - \lg K_4} + 2 \times 10^{2p\text{NH}_3 - \lg K_3 - \lg K_4} + 3 \times 10^{p\text{NH}_3 - \lg K_4} + 4) = 3.925$$

(4) 由式(2)得:

$$h = \lg(1 + 10^{-1} p\text{CN} - \lg K_1) = 0.1293$$

由于 $p\text{CN} > \lg K_1$, 故 Cd^{2+} 占优势, 由式(6)得:

$$\bar{n} = 10^{-h} (10^{-p\text{CN} + \lg \beta_1} + 2 \times 10^{-2p\text{CN} + \lg \beta_2} + 3 \times 10^{-3p\text{CN} + \lg \beta_3} + 4 \times 10^{-4p\text{CN} + \lg \beta_4}) = 0.3130$$

利用本方法与传统代数法^[1~3]计算 \bar{n} 的比对结果见表 1。由表 1 可知, 两种方法计算结果的相对误差不大于 2.7%。

表 1 配位数 \bar{n} 比对试验结果

体系	pL 值	代数法计算值	本方法计算值	相对误差/%
Hg(II)-Cl	3.20	2.004	2.014	0.5
Cu(II)-NH ₃	3.00	2.281	2.305	1.1
Zn(II)-NH ₃	1.00	3.910	3.925	0.4
Cd(II)-CN	6.00	0.3048	0.3130	2.7

例 2 计算 0.10 mol/L 对苯二甲酸溶液在 pH = 4.00 时的缓冲指数 β^D 。已知对苯二甲酸的 pK_{a1} 及 pK_{a2} 分别为 3.54 及 4.46。

解: 将对苯二甲酸的逐级离解常数 K_a 变换成逐级稳定常数 K , 则有 $\lg K_1 = 4.46$, $\lg K_2 = 3.54$ 。根据文献[3], 题设体系缓冲指数 β^D 的表达式为:

$$\beta^D = 2.303 ([\text{OH}^-] + [\text{H}^{\circ}]) + 2.303c(\delta_{\text{H}_2\text{A}}\delta_{\text{HA}^-} + 4\delta_{\text{H}_2\text{A}}\delta_{\text{A}^{2-}} + \delta_{\text{HA}^-}\delta_{\text{A}^{2-}})$$

由于对苯二甲酸的浓度 c 很大, $[\text{OH}^-]$ 及 $[\text{H}^{\circ}]$ 很小, 后者的影响可忽略, 故有:

A NEW METHOD FOR THE FOUR FUNDAMENTAL OPERATIONS OF ARITHMETIC FOR THE DISTRIBUTION COEFFICIENT

Long Wenqing

(Department of Chemistry, Jinggangshan Normal College, Ji'an 343009, China)

ABSTRACT A new method for the four fundamental operations of arithmetic for the distribution coefficient was set up on the basis of algebraic method. The calculation can be carried out by only using addition, subtraction and simple exponent of relative pL and $\lg K$, it is simple, convenient and rapid. The relative error may be predesigned, the relative error being $\leq 5\%$.

KEYWORDS species, distribution coefficient, four fundamental operations of arithmetic

本期广告索引

上海棱光技术有限公司(封面) 大连依利特分析仪器有限公司(封二) 北京海光仪器公司(插 1) 北京七星华创电子股份有限公司(插 2) 济南应用化工科技开发有限公司(插 3) 尤尼柯(上海)仪器有限公司(插 4、插 7) 国家环境保护总局标准样品研究所(插 5、插 6)

中国船舶重工集团公司第十二研究所标准物质研制中心(插 8) 山东电讯七厂(插 9) 无锡市高速分析仪器厂(插 10) 北京市华仪理中科技有限公司(插 11) 德阳立达仪器有限责任公司(插 12) 上海德凯仪器公司(插 13) 上海科导超声仪器有限公司(插 14) 辽宁仪表研究所(插 15) 南京金塔分析仪器制造厂(插 16) 北京市中亚气体仪器研究所(20、插 17) 山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司(插 18) 国防科工委化学计量一级站(插 19、插 20) 中国国际分析、生化技术、诊断和实验室技术博览会暨 Analytica China 分析化学国际研讨会(插 21) 北京瑞利分析仪器公司(封三) 北京赛多利斯仪器系统有限公司(封底)

$$\beta^D = 2.303c(\delta_{\text{H}_2\text{A}}\delta_{\text{HA}^-} + 4\delta_{\text{H}_2\text{A}}\delta_{\text{A}^{2-}} + \delta_{\text{HA}^-}\delta_{\text{A}^{2-}}) \quad (7)$$

由式(2)得:

$$\bar{n} = \lg(1 + 10^{-1} p\text{H} - \lg K_1) + 10^{-1} p\text{H} - \lg K_2 = 0.2288$$

由式(4)得:

$$\delta_{\text{H}_2\text{A}}\delta_{\text{HA}^-} = 10^{-p\text{H} + \lg K_2 - 2h} \quad (8)$$

$$\delta_{\text{H}_2\text{A}}\delta_{\text{A}^{2-}} = 10^{\lg K_2 - \lg K_1 - 2h} \quad (9)$$

$$\delta_{\text{HA}^-}\delta_{\text{A}^{2-}} = 10^{p\text{H} - \lg K_1 - 2h} \quad (10)$$

将式(8)~(10)代入式(7)得:

$$\beta^D = 2.303 \times 10^{-2h} c(10^{-p\text{H} + \lg K_2} + 4 \times 10^{\lg K_2 - \lg K_1 + p\text{H} - \lg K_2}) = 9.430 \times 10^{-2}$$

用传统代数法^[1~3]计算, $\beta^D = 9.428 \times 10^{-2}$, 两种方法计算结果的相对误差为 0.02%。

3 结语

无论是理论推导还是实例计算都表明, 用本方法计算平均配位数及缓冲指数等的相对误差都不会超过 5%, 完全能满足计算要求。若对计算结果的相对误差另有要求, 可对式(2)中乘方项的忽略条件进行相应设置。本方法比传统代数法更简便, 是一种人工进行分布分数四则运算的实用方法。若用本方法编制计算机程序, 运算将更简单、快捷。

参 考 文 献

- Sucha L, et al. 分析化学中的溶液平衡. 周锡顺, 等译. 北京: 人民教育出版社, 1979. 169
- 武汉大学, 等. 分析化学. 第 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2000. 58
- 周性尧, 等. 分析化学中的离子平衡. 北京: 科学出版社, 1998. 40
- 龙文清. 酸碱型体分布系数计算的新方法. 化学分析计量, 1999, 8(2): 27
- 龙文清. 计算分布分数的新方法. 大学化学, 2001, 16(2): 53