

pH 定义辩证

雷霄飞 李寿星

《武汉生物工程学院学报》编辑部,430415,武汉

摘要 通过比较 GB 3102.8—1993 和其他出版物对 pH 的定义,指出目前出版物中 pH 定义普遍存在的问题,提出 pH 的形式定义应为 $\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+)$ 。

关键词 pH;操作定义;形式定义;辩证

Differentiation of pH definition//LEI Xiaofei, LI Shouxin

Abstract The pH definition in *National Standard GB 3102.8—1993* and in other publications is compared, common problems of the pH definitions in publications are indicated. It puts forward that the formal definition of pH should be $\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+)$.

Key words pH; operational definition; formal definition; differentiation

Authors' address Editorial Office of Journal, Wuhan Bioengineering Institute, 430415, Wuhan, China

pH 是用于表示溶液或物品酸碱程度的一个数字指标,在一些出版物中也称为氢离子浓度指数,是唯一的一个用量符号表示量名称和用正体书写量符号的量^[1]。尽管人们对 pH 所代表的含义已非常清楚,但能够说清 pH 确切定义的出版物则为数不多;因此,很有必要对它作一讨论。

1 国家标准对 pH 的定义

在 GB 3102.8—1993^[2]的附录 C 中,对 pH 给出了 2 个定义:操作定义和形式定义。

1.1 操作定义 对于溶液 X,测量下列伽伐尼电池的电动势 E_x :



将未知 pH(X) 的溶液 X 换成标准 pH(S) 的溶液 S,同样测量电池的电动势 E_s ,则

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + (E_s - E_x)F / (RT \ln 10) \quad (1)$$

式中: F 为法拉第常量; R 为摩尔气体常量; T 为热力学温度。

如此定义的 pH 是量纲 1 的量,量值为一纯数。

简言之, pH 的操作定义是通过标准比较法,分别测定由“参比电极 | KCl 浓溶液 | 待测溶液 | H_2 | P_1 ”和“参比电极 | KCl 浓溶液 | 标准溶液 | H_2 | P_1 ”组成的伽伐尼电池的电动势,然后按式(1)确定待测溶液的 pH;而标准溶液的 pH 在工具书中可以查找到^[3-4]。

1.2 形式定义 形式定义也称为概念定义,在总离子强度小于 0.1 mol/kg 的稀薄水溶液有限范围,既非强酸又非强碱性($2 < \text{pH} < 12$),定义是

$$\text{pH} = -\lg \{m(\text{H}^+) \gamma^+ / m^\ominus\} \pm 0.02 \quad (2)$$

$$\text{或} \quad \text{pH} = -\lg \{c(\text{H}^+) y^+ / c^\ominus\} \pm 0.02 \quad (3)$$

式中 $m(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{H}^+)$ 代表氢离子 H^+ 的质量摩尔浓度或氢离子 H^+ 的浓度,而 γ^+ 或 y^+ 代表溶液中典型 1-1 电解质的以质量摩尔浓度为基础的平均离子活度因子或以浓度为基础的平均离子活度因子(注: $m^\ominus = 1 \text{ mol/kg}$; $c^\ominus = 1 \text{ mol/dm}^3$)。

该定义指明了 pH 与 H^+ 质量摩尔浓度和浓度之间的关系。由式(2)和(3)所定义的 pH 也是量纲一 的量,量值为一纯数。

2 其他出版物中 pH 的定义

从中学教科书到专业性或综合性的工具书中一般都列有 pH 的定义,以下是一些代表性的例子。

例 1 ……为此,化学上常采用 pH 来表示溶液碱性: $\text{pH} = -\lg \{c(\text{H}^+)\}$ 。例如,纯水的 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$,纯水的 $\text{pH} = -\lg \{c(\text{H}^+)\} = -\lg 1 \times 10^{-7} = 7$ ^[5]。

例 2 氢离子浓度指数。又称 pH 值。pH 是以氢离子浓度表示的水的酸、碱性的量度。氢离子浓度是以每升溶液中氢离子的质量(以克表示),用氢指数 pH 来表示,故 pH 便是氢离子浓度指数。pH 在数值上等于氢离子浓度的负对数,即氢离子浓度倒数的对数^[6]。

例 3 pH 氢离子浓度。表示溶液中氢离子浓度的单位。其定义是指以 10 为底的氢离子浓度的负对数,氢离子浓度是用每升中氢离子的当量(或克数或克分子数)来表示^[7]。

例 4 氢离子浓度指数。英文缩写 pH。……为水溶液中氢离子浓度的常用对数的负值,即 $-\lg [\text{H}^+]$ ^[8]。

例 5 氢离子浓度指数。表示溶液酸性或碱性程度的数值,即所含氢离子浓度的常用对数的负值。如某种溶液所含氢离子的浓度为每升 10^{-5} 克,它的氢离子浓度指数就是 5。氢离子浓度指数……通称 pH 值^[9]。

例 6 氢离子浓度指数,简称 pH。表示氢离子活度的一种方法。它是水溶液中氢离子活度的常用对数的负值,即 $\text{pH} = -\lg a\text{H}^+$ 。在稀溶液中,活度基本上等于浓度,于是可定义为 $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$, $[\text{H}^+]$ 以摩尔/升为单位^[10]。

3 pH 定义辩证

3.1 pH 定义的变迁 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 $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ ^[1,11]。

有了 pH 的最初定义, 为了测量溶液的 pH, Sørensen 将待测溶液组成一个可逆原电池, 通过测量该原电池的电动势而间接求出 pH。由热力学理论可知, 原电池的电动势与溶液的离子活度有关; 因此, 用测量原电池电动势的方法测出的是氢离子的活度而不是浓度, 而且由于对非量纲一的量取对数无意义, 故将 pH 的定义改为 $\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+)$ ^[1,11]。

此式是 pH 的严格的热力学定义, 比 pH 的最初定义有着更深的理论意义, 也更能反映溶液中氢离子的实际情况。后来, 在对 pH 的测量中, 又有了 pH 的实用定义, 也称为 pH 的操作定义, 这也是在 GB 3102. 8—1993^[2]中所列出的一种定义(见“1.1”)。

3.2 对国家标准中 pH 定义的解读 GB 3102. 8—1993^[2]所给出的 pH 操作定义通过标准比较法测定标准溶液和待测溶液组成的原电池电动势之差来确定待测溶液的 pH, 其定义见式(1)。由 pH 的操作定义可以看出: 1) 这个定义直接反映了 pH 的测量方法, 例如用酸度计测定 pH 就是依据这个原理; 2) 测出的 pH 的准确性取决于仪器的准确性和标准缓冲液 pH 的准确性; 3) 溶液的 pH 与温度有关。

GB 3102. 8—1993^[2]给出的 pH 形式定义有式(2)和式(3), 对于稀薄溶液, 以 mol/kg 为单位的 H^+ 质量摩尔浓度 m 的数值和以 mol/dm³ 为单位的 H^+ 浓度 c 的数值是相等的, 因此, 式(2)和式(3)实际上是统一的。此外, 由于溶质 B 的活度因子 $\gamma_B = a_B / (m_B / m^\ominus)$, 因此, 式(2)和式(3)事实上还可以写为 $\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+)$ 。

3.3 $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ 错在何处? 在一般出版物中普遍采用 $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ (或 $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$), 或用文字表示为“pH 是氢离子浓度常用对数的负数”。这里明显存在 2 个错误: 一是不应直接对量纲不为 1 的量 $[\text{H}^+]$ 取对数; 二是应当指明 $[\text{H}^+]$ 所采用的单位。

以本文“2”中所列的例 1 为例, $c(\text{H}^+)$ 为量纲不为 1 的量, 按例中所给的示例 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, 这里不能对 $1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 取对数, 而只能对 $c(\text{H}^+)$ 的数值 1×10^{-7} 取对数。而按 $\text{pH} = -\lg \{c(\text{H}^+)\}$, 应得到 $\text{pH} = -\lg (1 \times 10^{-7} \text{ mol/L})$, 但此路不通, 例中未加任何说明或变通, 弃掉了单位 mol/L, 变为 $\text{pH} = \dots = -\lg 1 \times 10^{-7} = 7(1 \times 10^{-7} \text{ 应加括号或只写为 } 10^{-7}, \text{ 否则 } -\lg 1 \times 10^{-7} = 0)$ 。简便而又正确的表达为 $\text{pH} = -\lg \{c(\text{H}^+) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})\}$, 或为 $\text{pH} = -\lg \{c(\text{H}^+)\}_{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$ 。这样,

对 $c(\text{H}^+)$ 进行量纲一化处理后才能取对数。前者是以量与单位之比的形式表示量的数值; 后者是以量符号外加花括号, 用所指定的单位作下标表示量的数值。如用文字表述 pH, 则可以说为 pH 是以 mol/L (或 mol/dm³) 作单位的氢离子浓度数值常用对数的负数, 而不能说为 pH 是氢离子浓度常用对数的负数。事实上, 如果所用的单位改变, 例如用一贯 SI 单位 mol/m³, 则 pH 7 的 $c(\text{H}^+) = 10^{-4} \text{ mol/m}^3$, 与用 mol/L 相比, 单位大小减小了 3 个数量级, 而数值则扩大了 3 个数量级^[12]。

“2”中的 6 个例子存在的错误还有 2 处: 1) 有多个例子用“g/L”表示 H^+ 的“浓度”, 对于 H^+ 而言, 虽然用“g/L”和用“mol/L”表示其数值是相等的(仅是唯一的一个特例), 但“g/L”并非浓度的单位, 而是质量浓度的单位; 2) 例 3 中使用了早已废除的单位当量和克分子数。

用氢离子浓度来定义 pH 虽然比较简单, 易为人们理解并广为采用, 但并不科学。为此, 笔者建议应将 pH 的形式定义改为更加科学的表达式 $\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+)$, 或用文字表示为: pH 是溶液中 H^+ 活度常用对数的负数。

4 参考文献

- [1] 李健美, 祁秀香, 陈静, 等. pH 的操作定义[J]. 郑州工业大学学报, 2000, 21(3): 23-25
- [2] GB 3102. 8—1993 物理化学和分子物理学的量和单位[S] // GB 3100 ~ 3102—1993 量和单位. 北京: 中国标准出版社, 1994: 213-245
- [3] 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
- [4] IUPAC. Definition of pH scale, standard reference value, measurement of pH and related terminology[J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, 57: 531-542
- [5] 全日制普通高级中学教科书(必修): 化学: 第 2 册[M]. 北京: 人民教育出版社, 2003: 35
- [6] 化学化工大辞典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1850
- [7] 谭景莹, 董志伟. 英汉生物化学及分子生物学词典[M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2007: 730
- [8] 辞海[M]. 第 6 版彩图本. 上海: 上海辞书出版社, 2009: 1829
- [9] 中国社会科学院语言研究所词典编辑室. 现代汉语词典[M]. 5 版. 北京: 商务印书馆, 2005: 1111
- [10] 顾冀东, 夏炎. 化学词典[M]. 上海: 上海辞书出版社, 1989: 637
- [11] 黎梅, 高风格. 浅谈 pH 值的定义[J]. 化学教学, 1998(3): 41-42
- [12] 李寿星, 彭三河. 教科书常用量和单位实用指南[M]. 北京: 中国标准出版社, 2007: 242