

一、酸 度

(一) 基 本 要 求

1. 掌握计量学基础知识。
2. 掌握与酸度计量有关的基本知识和理论, 例如:
摩尔、溶液、电解质溶液、活度、活度系数;
pH 的概念;
电极电位、原电池、可逆与不可逆电池、电动势、标准氢电极、标准电极电势、液接界电位、能斯特方程;
电工学基础知识等。
3. 掌握 pH 测量原理、pH 标度方法和标准缓冲溶液性质。
 - (1) 比色法、电位法测量 pH 的原理, pH 的实用定义。
 - (2) pH 标度的意义及建立方法。
 - (3) 缓冲溶液的理论及特性。
 - (4) 标准缓冲溶液的种类、性质、配制和保存。
4. 了解各种 pH 测量电极的原理和构造特点。
5. 了解酸度计的设计原理和基本结构, 能看得懂常见实验室用酸度计线路图。
6. 掌握检定规程所列的各项检定方法, 熟练地进行检定和正确处理检定结果。
7. 对常用的 2S 型酸度计和 pHs-2 型酸度计, 应熟悉其结构原理, 各项性能指标及其测试方法。了解酸度计常见故障及其排除方法。
8. 了解酸度计量的国内外发展概况。

(二) 例 题 与 解 答

例题 1 摩尔的定义是什么? 并写出其单位符号。

解答:

(1) 摩尔是一系统的物质的量, 该系统中所包含的基本单元数与 0.012 千克碳-12 的原子数目相等。

(2) 在使用摩尔时, 基本单元应予指明, 可以是原子、分子、离子、电子及其它粒子, 或是这些粒子的特定组合。其单位名称为摩[尔], 单位符号为 mol。

例题 2 填空:

- (1) 1 摩尔 Hg_2Cl_2 具有质量 (
- (2) 1 摩尔 Hg^{2+} 具有质量 (
- (3) 1 摩尔 Hg_2^{2+} 具有质量 (
- (4) 1 摩尔 CuZn 合金具有质量 (
- (5) 1 摩尔 $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}$ 合金具有质量 (

解答:

- (1) 472.08克;
- (2) 200.59克;
- (3) 401.18克;
- (4) 128.92克;
- (5) 64.46克。

例题3 什么是溶液? 什么是电解质溶液?

解答: 溶液是一种物质(即溶质)以分子或比分子更小的质点均匀地分散于另一物质(即溶剂)中, 所得到的稳定体系。

通常我们把酸、碱、盐在溶液中能电离成离子, 且能为电流所分解, 其溶液具有导电性的物质所形成的溶液, 称为电解质溶液。

例题4

(1) 活度与浓度有什么区别? 在什么条件下二者在数值上近似相等? 什么叫活度系数?

(2) 填空

设活度为 a , 浓度为 m , 活度系数为 γ 。

若 $\gamma = 1$, 则 m () a , 此溶液近似为 () 溶液;

若 $\gamma < 1$, 则 m () a , 此溶液为 () 溶液;

若 $\gamma > 1$, 则 m () a , 此溶液一般为 () 溶液。

解答:

(1) 在一定量的溶液或溶剂中所含溶质的量叫做溶液的浓度。溶液的浓度可用不同的方式表示, 常用的有: 重量百分浓度、ppm浓度、摩尔浓度 (M)、质量摩尔浓度 (m) 等。活度是指溶液在化学反应过程中所表现出来的“有效浓度”。一般用符号“ a ”表示。它与浓度的关系是:

$$a = \gamma m$$

对于弱电解质溶液, 当溶液无限稀释时, 公式则可写为:

$$a = m$$

即此时该溶液的活度在数值上接近于浓度。据式 $a/m = \gamma$ 中的“ γ ”称为活度系数。

(2) $\gamma = 1$, 则 m (=) a , 此溶液近似为(理想)溶液;

$\gamma < 1$, 则 m (>) a , 此溶液为(一般的稀)溶液;

$\gamma > 1$, 则 m (<) a , 此溶液一般为(浓度较大而产生了离子缔合现象)的溶液。

例题5 什么叫摩尔浓度? 写出其表示式。

解答: 以每升溶液中所含溶质量(摩尔)表示的叫摩尔浓度(或体积摩尔浓度)。其表示式为:

$$M = \frac{\text{溶质质量(g)}/\text{溶质的摩尔质量}(M)}{\text{溶液的体积(升)}} \times 1000$$

例题6 什么叫质量摩尔浓度？写出其表示式。

解答：以1000克溶剂中所含溶质的量（摩尔）表示的叫做溶液的质量摩尔浓度，其表示式为：

$$m = \frac{\text{溶质质量(克)} / \text{溶质的摩尔质量}([M])}{\text{溶剂质量(克)}} \times 1000$$

例题7 欲配制0.05 M的四草酸氢钾（原子量：K = 39, C = 12）溶液500 ml，需称取该试剂多少克？

解答：四草酸氢钾分子式为： $\text{KH}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，

$[M] = 254$ 克/摩，0.05 摩尔为 $254 \times 0.05 = 12.7$ （克）因1000 ml 该溶液中含四草酸氢钾12.7克，500 ml 该溶液中含四草酸氢钾令其为 x 克

则 $1000 : 500 = 12.7 : x$

$$x = \frac{500 \times 12.7}{1000} = 6.35 \text{ 克}$$

由计算知，应称取四草酸氢钾6.35克

例题8 欲配制0.01M 硼砂（原子量：Na = 23, B = 10.8）溶液250 ml，应称取硼砂多少克？

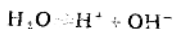
解答：硼砂的分子式为 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ， $[M] = 381.2$ 克
据公式

$$M = \frac{\text{硼砂}_{\text{克}} / [M]}{V_{\text{ml}}} \\ \text{硼砂}_{\text{克}} = M[M] \cdot V_{\text{ml}} \\ = 0.05 \times 381.2 \times 0.25 \\ = 0.95 \text{ (克)}$$

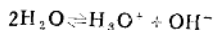
据计算知，应称取硼砂0.95克。

例题9 写出水的离解方程式和水的电离常数式。

解答：水的离解方程式为：



或



水的电离常数用下式表示

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}^+} m_{\text{OH}^-} \cdot r_{\text{H}^+} r_{\text{OH}^-}$$

式中： m ——质量摩尔浓度，

$K_{\text{H}_2\text{O}}$ ——水的离解常数或水的离子积常数。

例题10 填空：

25℃时 $K_{\text{H}_2\text{O}} = (\quad)$ ；

$m_{\text{H}^+} = m_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = (\quad)$ 。

解答: $K_{H_2O} = (1.008 \times 10^{-14})$

$$m_{H^+} = m_{OH^-} = \sqrt{K_{H_2O}} = (1.004 \times 10^{-7})$$

例题11 试述 pH 的定义。

解答: pH 表示氢离子活度的负对数, 其定义式为: $pH = -\log a_{H^+}$

例题12 已知30℃时纯水的 $[OH^-]$ 为 1.375×10^{-7} , 求其 pH 值。

解答: 在纯水中 $[H^+] = [OH^-] = 1.375 \times 10^{-7}$

$$pH = -\log[H^+] = -\log(1.375 \times 10^{-7}) = 7 - 0.14 = 6.86$$

例题13 已知纯水的 pH 为 7, 若在一升水中加入 0.01 摩尔的盐酸, 求此溶液的 pH 值。

解答: 据题知 $[H^+] = 0.01M$

令 $a_{H^+} \approx M_{H^+} = 0.01$

则 $pH = -\log 0.01 = 2$

故计算知此溶液的 pH 值为 2。

例题14 等体积的 0.15 M HAC 和 0.15 M NaAC 混合后, 该溶液的 pH 值为多少? 将该溶液稀释 10 倍后溶液的 pH 值为多少? (设 HAC 的 $pK_a = 4.75$)

解答: 已知 $K_a = \frac{[H^+][AC^-]}{[HAC]} = \frac{[H^+][盐]}{[酸]}$

故 $[H^+] = K_a \frac{[酸]}{[盐]}$

$$pH = pK_a - \log \frac{[酸]}{[盐]} = 4.75 - \log \frac{0.15}{0.15} = 4.75$$

将此溶液稀释 10 倍后

$$[酸] = [盐] = 0.15 \times 1/10 = 0.015$$

$$pH = pK_a - \log \frac{[酸]}{[盐]} = 4.75 - \log \frac{0.015}{0.015} = 4.75$$

由计算知, 此溶液的 pH 值为 4.75。稀释 10 倍后 pH 值仍为 4.75。

例题15 欲配制 pH = 5.05 的缓冲溶液 1 升, 问需 HAC 和 NaAC 各多少毫升? (设 HAC 的 $pK_a = 4.75$)。

解答: 据 $pH = pK_a - \log \frac{[酸]}{[盐]}$

则 $5.05 = 4.75 - \log \frac{[酸]}{[盐]}$

$$\lg \frac{[\text{盐}]}{[\text{酸}]} = 5.05 - 4.75 = 0.30$$

$$\frac{[\text{盐}]}{[\text{酸}]} = 1.995 \approx 2$$

当盐和酸浓度相等时 $\frac{[\text{盐}]}{[\text{酸}]} = \frac{V_{\text{盐}}}{V_{\text{酸}}} = 2$

$$V_{\text{盐}} = 2V_{\text{酸}}$$

又知 $V_{\text{盐}} + V_{\text{酸}} = 1$ 升

所以 $V_{\text{酸}} = 1/3$ 升 $V_{\text{盐}} = 2/3$ 升

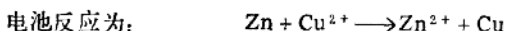
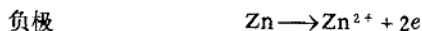
由以上计算可知应取 HAC 1/3 升, NaAC 2/3 升。

例题16 什么叫原电池? 试举例说明。

解答: 能使化学能转变为电能的装置称为“原电池”或称“化学电池”。其中主要的一类是通过化学变化, 即氧化还原反应而产生电流的化学电池; 另一类称为浓差电池。

以铜—锌电池为例: 在两个烧杯中分别装入 ZnSO_4 及 CuSO_4 溶液, 在 ZnSO_4 溶液中插入锌片, 组成锌电极, 是电池的负极。在 CuSO_4 溶液中插入铜片, 组成铜电极, 是电池的正极。在两个烧杯之间插入 KCl—琼脂凝胶的倒置 U 形管 (即盐桥)。

用导线将电流计的两端分别与铜片和锌片的上端相连接时, 电流计指针偏离, 说明有电流产生。其电极反应为:



以上说明电流产生的原因是电池发生了化学变化, 引起两极间电子转移所致。

例题17 什么叫可逆电池? 什么叫不可逆电池?

解答: 可逆电池是指组成电池的体系在每个阶段都处于平衡状态, 即处于热力学可逆状态下。它必须满足下列两个条件:

(1) 电池中的化学变化是可逆的。

若电池与一个外加反向电动势并联, 当外加反向电动势小于或大于电池本身一个无限小的数值时, 电池内的反应可向正、反两个方向进行。

(2) 能量变化也是可逆的。

电池工作时符合 $E_{\text{正}} \approx E_{\text{负}}$, 即 $(E_{\text{正}} - E_{\text{负}} = \Delta E)$ 的条件, 无论是充电还是放电时, 所通过的电流都十分微小, 电能不会变为热能。如果能够把放电时所放出的全部能量储存起来, 用这些能量进行充电, 则恰好可使体系和环境全部复原。

反之, 若不能满足以上条件的电池, 即为不可逆电池。

例题18 何谓能斯特 (Nernst) 方程?

解答: 能斯特方程是表达电极电势的通式。其表达式为:

对金属离子 M^{n+} 可逆的金属 M 电极为:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$$

对阴离子 A^{n-} 为可逆的物质 A 构成的电极为:

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{RT}{nF} \ln a_{A^{n-}}$$

或

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]}$$

例题19 填空

- (1) 标准氢电极是 () 的电极;
- (2) 标准电极电势是 () 的电极电势;
- (3) 金属电极的电极电位方程为 () 。

解答:

(1) 是当氢气为 1 大气压时与活度为 1 的氢离子溶液平衡, 此时其电极电势假设为零的电极。

(2) 是与标准氢电极相比较而测得的电极电势。

(3) $\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M}$

例题20 简述德拜-尤格尔 (Debye-Hückel) 公式及其意义。

解答: 德拜-尤格尔根据离子间静电吸力和统计学理论提出了离子 i 体系的活度系数方程:

$$\log r_i = \frac{AZ_i \sqrt{I}}{1 + Ba^0 \sqrt{I}}$$

式中: Z_i —— i 离子的离子价;

a^0 —— 离子平均直径或正、负离子的有效半径之和;

A, B —— 德拜-尤格尔常数;

I —— 溶液的离子强度。

$$I = 1/2 \sum C_i Z_i^2$$

C_i —— i 离子的浓度

该公式仅适用于离子强度小于 0.1 的溶液。

例题21 溶液的酸度与总酸值有何不同?

解答: 溶液的酸度决定于溶液中氢离子活度的大小, 而总酸值则表示溶液中已离解和未离解的酸分子的总浓度。

例题22 试述比色法测定酸度的原理。

解答：有些指示剂在不同的酸度下能呈现或变化为不同的颜色，比色法就是利用指示剂的这一特性来测量溶液酸度的一种方法。

例题23 电位法测定 pH 的原理是什么？

解答：当一个对氢离子可逆的指示电极和一个参比电极同时浸在同一溶液中时，就产生一个电动势，其大小与溶液的氢离子活度有关，而与其它离子的存在关系很小，因此通过对电池电动势的测定，即可确定溶液的酸度。

对氢离子可逆的电极，其电极电位与氢离子的活度 (a_{H^+} 值) 的关系符合 Nernst 方程：

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi^\circ + 2.3026 \frac{RT}{F} \log a_{H^+} \\ &= 2.3026 \frac{RT}{F} \log a_{H^+} \\ &= -2.3026 \frac{RT}{F} \cdot \text{pH}\end{aligned}$$

φ° 为氢电极标准电位，任何温度下 $\varphi^\circ = 0$ 。

对电池 $\text{Pt; H}_2 | \text{待测溶液} | \text{参比电极}$

假定采用无液接界电池或液接界电位完全消除，则电池电动势为：

$$\begin{aligned}E &= \varphi_{\text{参比}} + 2.3026 \frac{RT}{F} \text{pH} \\ \text{pH} &= \frac{E - \varphi_{\text{参比}}}{2.3026 RT/F}\end{aligned}$$

因为实际上液接界电势无法完全消除，参比电极电位又随温度有变化，因此一般酸度计均是以标准缓冲溶液作基准的相对测量法。

例题24 写出 pH 的实用定义并简述其意义。

解答：实际 pH 测量电池是采用以下有液接界电池：

对氢离子可逆的电极 | 待测液 || 盐桥 | 参比电极 当待测液为标准缓冲溶液时：

$$E_s = E_x + E_j + 2.3026 \frac{RT}{F} \text{pH}_s$$

当待测液为未知液时：

$$E_x = E_x + E_j + 2.3026 \frac{RT}{F} \text{pH}_x$$

假定两次测定中 E_j 和 E_x 保持不变，则

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{E_x - E_s}{2.3026 RT/F}$$

式中： pH_x —— 待测液的 pH 值；

pH_s —— 标准缓冲溶液的 pH 值；

E_x —— 待测液放入电池后测得的电动势；

E_s —— 标准缓冲溶液放入电池后测得的电动势。

此式即为 pH 的实用定义，从实用定义可知：

(1) pH 值的测量是相对于标准缓冲溶液来进行的，标准缓冲溶液是 pH 测定的标准，而不是以电极作为标准。

(2) 按这一定义得出的 pH 值无严格的热力学意义，仅表示被测液与标准缓冲溶液 pH 值的差，而与溶液的物理化学状态无关。

(3) pH 值与电动势的关系和温度有关

$$\frac{E_s - E_s}{\text{pH}_s - \text{pH}_s} = 2.3026 \frac{RT}{F}$$

令 $k = 2.3026 RT/F$

k 称为对氢离子可逆的电极的理论电化转换系数。它表示溶液的 pH 值每改变一个单位时，电动势的改变量。 k 是温度的函数。

例题25 什么叫 pH 标度，有何意义？

解答：按照一定的方法测定出指定的几种标准缓冲溶液的 pH_s 值作为 pH 测量的基准点即为 pH 标度。

从 pH 定义可知，在该定义中 pH 值仅仅决定于单个离子（即氢离子）的活度，但是单个离子的活度是无法测定的，因此 pH 值只能用相对测量的方法，由 pH_s 值而测知。采用统一的 pH 标度，可使测量结果建立在一个共同的可比较的基础上，从而避免工作上和文献上的误会。

例题26 简述我国 pH 标度的建立情况及建立的步骤。

解答：我国 pH 标度的建立是采用无液接界电池电动势测量法，即绝对法。pH 标准是用有液接界电池电动势相对测量法。目前已建立了 0—95℃、100—150℃ 水溶液酸度基准，测量精确度达到了目前国际先进水平。其中 0—95℃ 水溶液酸度基准总误差为 $\pm 0.005\text{pH}$ ， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 标准液 25—60℃ 总误差为 $\pm 0.008\text{pH}$ ，100—150℃ 酸度基准（0.05mol 邻苯二甲酸氢钾、0.025mol 混合磷酸盐、0.01mol 硼砂溶液）的测定总误差为 $\pm 0.04\text{pH}$ ，25℃ 酸度标准测定总误差为 $\pm 0.01\text{pH}$ 。建立基、标准的步骤如下：

(1) 酸度基准的建立

① 选定基准缓冲溶液

被选用的为以下六种：

0.05mol 四草酸氢钾溶液；

25℃ 饱和酒石酸氢钾溶液；

0.05mol 邻苯二甲酸氢钾溶液；

0.025mol 磷酸氢二钠和 0.025mol 磷酸二氢钾混合溶液；

0.01mol 硼砂溶液；

25℃ 饱和氢氧化钙溶液。

② 测出上述溶液在 0—95℃ 范围内若干温度点下 pH_s 值（氢氧化钙溶液只测到 60℃）。

③ 将测得的 pH_s 值代入 pH_s 与温度的经验公式中： $\text{pH}_s = A/T + B + CT + DT^2$

算出常数 A 、 B 、 C 、 D 的值，然后根据此式算出 0—95℃ 下的 pH_s 值，以作为我国的 pH

标度。

(2) 酸度标准

采用氢电极-甘汞电极有液接界电池测量装置:

$\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{标准缓冲溶液} || \text{饱和KCl溶液} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ 按pH的实用定义

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{E_s - E_x}{2.3026 RT/F}$$

在以上电池中先放入基准缓冲溶液 (其pH值 pH_s 用绝对法测出), 测得电动势为 E_s , 然后放入同一名称的标准缓冲溶液, 在相同条件下测得电动势为 E_x , 代入上式即可计算出标准缓冲溶液的pH值。

例题27 什么叫缓冲溶液? 什么叫缓冲溶液的缓冲容量、稀释值、温度系数?

解答: 当向某溶液中加入强酸或强碱时, 其pH值不发生变化或变化很小, 也就是说此溶液本身对pH值有一定的调节作用, 这种溶液称为缓冲溶液。通常缓冲溶液是由弱酸及其盐或弱碱及其盐的混合物组成的。

缓冲容量: 使某缓冲溶液的pH值改变一个单位, 在一升该溶液所需加入强酸或强碱的量 (摩尔) 叫缓冲容量。用 $\beta = \frac{db}{dpH}$ 表示。

稀释值: 用等体积的纯水来稀释一定浓度的缓冲溶液时所引起的pH变化叫做稀释值, 用 $\Delta \text{pH} 1/2$ 表示。

温度系数: 温度变化 1°C 所引起的某缓冲溶液pH值的变化称为该溶液的温度系数, 以 $-\frac{dpH}{dt}$ 表示。

例题28 欲配制 0.05mol 四草酸氢钾 (原子量: $\text{K} = 39, \text{C} = 12$) 溶液 500 毫升, 应称取该试剂多少克? 此溶液按摩尔浓度 (M) 计为多少摩尔? (设该溶液的密度 $\rho = 1.0032$ 克/毫升)。

解答: 据 $M = \frac{m \cdot \rho}{1 + 0.001mM_B}$

式中: m ——四草酸氢钾的摩尔数。

又 $M_B = 254$

故 $M = \frac{0.05 \times 1.0032}{1 + 0.001 \times 0.05 \times 254} = 0.04958$

$$W = MM_B \frac{500}{1000} = 0.0496 \times 254 \times \frac{500}{1000} = 6.299 \text{ (克)}$$

由计算知应称取四草酸氢钾 6.30 克。

例题29 向 1 升水中加入 6.01 克分子的 NaOH , 求其pH。

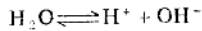
解答: 据题意知 $[\text{OH}^-] = 0.61 \text{ M}$ $\text{pOH} = 2$

$$\text{pH} = 14 - 2 = 12.$$

故加入后其pH值为12。

例题30 在强酸的水溶液中有无 OH^- 离子? 强碱的水溶液中有无 H^+ 离子? 试说明其原因, 为什么只用 $[\text{H}^+]$ 就能表示溶液的酸性或碱性?

解答: 在水的介质中氢离子与氢氧离子有下列平衡:



由于水的离解作用极微, 水的活度实质上不变, 因而水的离解平衡常数可以下式表示:

$$K_w = m_{\text{H}^+} m_{\text{OH}^-} r_{\text{H}^+} r_{\text{OH}^-}$$

纯水离解产生的 H^+ 和 OH^- 很小, 故 r_{H^+} , r_{OH^-} 接近等于一。

$$25^\circ\text{C} \text{ 时 } K_w = m_{\text{H}^+} m_{\text{OH}^-} = 1.008 \times 10^{-14}$$

$$m_{\text{H}^+} = m_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_w} = 1.004 \times 10^{-7}$$

K_w 也称水的离子积, 它随温度改变, 但在给定温度的任何水溶液中, 不论 H^+ 或 OH^- 浓度如何改变, 两者的乘积必为常数。溶液中 $[\text{H}^+]$ 增大时 $[\text{OH}^-]$ 减小, 反之, $[\text{OH}^-]$ 增大时 $[\text{H}^+]$ 减小, 也就是说在酸性溶液中有氢氧离子, 在碱性溶液中有氢离子存在。

当 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ 时, 溶液呈中性

$[\text{H}^+] > 10^{-7}$ 溶液呈酸性

$[\text{H}^+] < 10^{-7}$ 溶液呈碱性

这样, 我们只要测量 $[\text{H}^+]$ 的大小即可衡量水溶液的酸性或碱性。

例题31 选作pH标准的缓冲溶液必须符合哪些要求?

解答: 选作pH标准的缓冲溶液必须符合:

- (1) 它的pH值必须预先可以做到准确测定;
- (2) 必须具有缓冲容量大, 稀释值和温度系数小的特点;
- (3) 溶液的制备要简单。

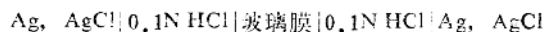
例题32 标准缓冲溶液在使用和储存过程中应注意些什么?

解答: 氯化钙和硼砂溶液需放在聚乙烯塑料瓶中密封保存。酒石酸氢钾最好用新配制的; 如要保存则要加入少量百里酚(0.9克/升)以防长霉。

缓冲溶液保存期一般为2—3个月, 如发现有长霉、沉淀、混浊等现象, 应立即弃去重配。要严格按检定规程配制标准溶液。对检定0.1—0.02级酸度计用的标准缓冲溶液, 只要按操作规程配制后即可使用。对检定0.01级以上酸度计所用的标准缓冲溶液, 需经精确测定, 其pH值无误, 方可使用。

例题33 何谓玻璃电极的不对称电势? 试简述其产生的原因。

解答: 当一玻璃电极的内外参比电极、内外参比溶液均相同时, 如:



其电势应为零, 但实际上总有几毫伏至几十毫伏的电势差存在, 这说明玻璃球泡内外两个界面是不对称的, 这一电势称为不对称电势。其产生原因是由于在玻璃球泡的吹制、冷却过程中, 内外表面产生不同的应力造成的压电现象, 或者由于内外表面曲率不同, 表面状态

不完全一致所致。

不对称电势还与浸泡时间、温度、玻璃组成、敏感膜厚度和加工状态有关。

例题34 玻璃电极的零电势指的是什么?

解答: 用玻璃电极测量时, 测量电池的电动势为零时的溶液的 pH 值称为玻璃电极的零电势 pH 值。零电势 pH 值取决于内参比溶液的 pH 值。当溶液的 pH 值大于和小于玻璃电极的零电势 pH 值时, 玻璃电极的极性发生改变。

例题35 使用玻璃电极应注意哪些事项?

解答: 使用玻璃电极应注意:

- (1) 使用前要在蒸馏水或 0.1N 盐酸中充分浸泡 (至少浸泡 24 小时后使用);
- (2) 留心勿损坏玻璃电极的球泡部分, 使用前要仔细检查有无裂隙、微孔或发霉现象;
- (3) 玻璃球泡内溶液不应有气泡和混浊;
- (4) 注意玻璃电极的使用限制:

① 当测定粘度较大的有机溶液如蛋白质、鞣料、染料等, 要缩短电极浸入时间, 用毕后仔细清洗电极表面, 防止被测液粘附在玻璃电极敏感膜上而使其失去效用。

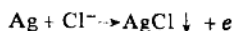
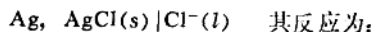
② 强碱或其它腐蚀性液体如氢氟酸, 会破坏敏感膜使电极失效。

③ 脱水性介质如无水乙醇、浓硫酸等会引起电极表面失水而损坏氢功能。

④ 在非缓冲溶液中进行酸度测定时, 由于玻璃敏感膜溶解, 往往使得测出的 pH 值偏高。

例题36 简述氯化银电极的构成, 电极反应和电极电位方程。

解答: 把洗净的银丝放在含有氯化物的电解液中进行电镀, 在银的表面形成了一层松紧适度的氯化银薄层, 把这种镀有氯化银的银丝插在含有氯离子的水溶液中, 即构成氯化银电极:

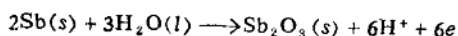


电极电位方程为:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{AgCl}} &= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{AgCl}]}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]} \\ &= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-] \end{aligned}$$

例题37 简述铈电极的构成、电极反应和电极电位方程。

解答: 铈电极是用浇铸的铈棒、铂表面镀铈或是将铈粉装入玻管中拉制而成。铈与空气接触, 表面形成一层氧化物——三氧化二铈 (Sb_2O_3), 铈电极可写为: $\text{Sb}, \text{Sb}_2\text{O}_3(s) | \text{H}^+(l)$ 电极反应为:



电极电位方程为:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Sb}} &= \varphi_{\text{Sb}}^{\circ} + \frac{RT}{6F} \ln \frac{[\text{Sb}_2\text{O}_3][\text{H}^+]^6}{[\text{Sb}]^2[\text{H}_2\text{O}]^3} \\ &= \varphi_{\text{Sb}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+]\end{aligned}$$

例题38 简述甘汞电极的构成、电极反应和电极电位方程。

解答：甘汞电极一般分正立式、倒立式两种。均以玻璃管作容器，铂丝作导体，铂丝插入汞中，汞与汞和甘汞的糊状体相接触，以KCl或饱和KCl溶液为盐桥构成。

电极式为： $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Cl}^-(\text{l})$

电极反应为： $2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}$

电极电位方程为：

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Hg}} &= \varphi_{\text{Hg}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]}{[\text{Hg}]^2[\text{Cl}^-]^2} \\ &= \varphi_{\text{Hg}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-]\end{aligned}$$

例题39 甘汞电极在使用过程中应注意些什么？

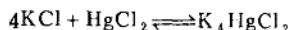
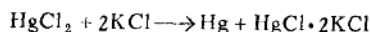
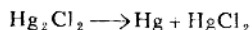
解答：甘汞电极在使用过程中应注意：

(1) 在使用与运输过程中防止剧烈振动，以免扰乱甘汞电极各相的界面而破坏电极的反应平衡，有时能引起电极电位的漂移达几毫伏以上，严重的不能复原；

(2) 用后将外管壁擦干，以免由于玻璃的亲水性使电极中的KCl溶液爬移，致KCl在玻璃管外壁上析出；

(3) 甘汞电极电位的温度滞后性较大，在使用过程中勿使温度有显著变动；

(4) 一般不宜于在80℃以上作长期的使用。因在高温下有可能发生下列反应：



(5) 甘汞电极下端KCl液的流速以5—10分钟一滴为宜，勿过快或过慢；

(6) KCl溶液应装至电极管容积的2/3。

例题40 什么叫液接界电势，其大小与哪些因素有关？

解答：在两种溶液交界处，由于离子扩散速度不同而产生的电势叫液接界电势。液接界电势的大小与溶液的pH值有关，在我们所采用的六种标准缓冲溶液中，中间范围（pH 3—10）的几种溶液，液接界电势最大为0.01 pH（用熔封石棉式半流动型液接界），酸性范围（pH < 3）液接界电势误差为0.02—0.03 pH。而对碱性范围的氢氧化钙溶液（pH > 10）的此项误差为0.03—0.07 pH。液接界电势还和溶液的离子强度有关。在混浊液和胶体溶液中，液接界电势有较大的变化。液接界电势本身的稳定性则与所采用的液接界型式有关，实用上常采用半流动型。在管中封入石棉丝或多孔玻璃，控制氯化钾溶液的流速（如5分钟一滴），使液接界处时时更新，可以达到百分之几pH的稳定性。

例题41 酸度计的设计原理是什么？

解答：酸度计是根据 pH 的实用定义和电测法原理设计的用于测量水溶液酸度的仪器。任何一类酸度计，其基本结构至少包括电极（pH-电位发生器）和电计（电位-酸度转换指示器）两部分。一般酸度计均采用以标准缓冲溶液为基础的相对测量法，在测定过程中只要用标准缓冲溶液进行“定位”后，则可直接测出被测液的 pH 值。

例题42 酸度计为什么要具备高的输入阻抗？怎样达到高输入阻抗？

解答：近代的酸度计几乎都是以玻璃电极作为配套电极，而玻璃电极具有较高的内阻，一般从几十兆欧至十千兆欧，玻璃电极与甘汞电极在溶液中构成的是一种高阻抗直流讯号源，所以电计必须采用高阻抗的直流放大器，只有电计具有极高的输入阻抗（一般要比玻璃电极内阻高 $10^3 \sim 10^4$ 倍），才能保证一定的测量精度和正常的工作。

提高输入阻抗的方法：

- (1) 选用适当的绝缘材料 ($R_c > 10^{12} \Omega$)；
- (2) 选用低栅流的放大元件和电子管、场效应晶体管等；
- (3) 采用深度负反馈电路。

例题43 试述酸度计的“零点”、“定位”、“温度补偿”、“电极转换系数补偿”等调节器的作用。

解答：“零点”调节器：当指示电极和参比电极之间电势为零时，溶液的 pH 值称为零电位 pH 值，也称为测量元件的零点。但由于仪器的零点是可变的（如与温度有关），而且任意两个测量元件的零点也不相同，因此需用“零点”调节器调整仪器的电气零点。

“定位”调节器：用标准缓冲溶液校准仪器时，需要用这一调节器。其作用是调节抵消外参比电极电势、不对称电势、内参比电极电势、液接界电势等因素的影响。在校准仪器时，用这一调节器调节读数至该温度下标准缓冲溶液的 pH_s 值，在测量时就可直接读出未知液的 pH_x 值。

“温度补偿”调节器：溶液的 pH 值和电动势的关系与温度有关。温度不同，pH 值改变一个单位所引起的电动势的变化不同，为了适应不同温度下 pH 测量的需要，特设置这一调节器。

“电极系数”调节器：即灵敏度 (mV/pH) 调节器。温度补偿器一般是按理论转换系数来设计的 ($2.3026RT/F$)，但实际上玻璃电极的 k 值往往低于理论值，长时期使用也使 k 值下降，因此特设此调节器，以两点校准法在仪器经“定位”后再行校准，将仪器调节为电极的实际转换系数。

例题44 什么叫酸度计的零点漂移？如何减小它？

解答：当电源电压起伏变化，放大元件的特性和工作状态改变、电路元件参数随周围温度和湿度以及工作时间延续，使输入为零时输出有起伏变化，叫做仪器的零点漂移。

采用稳压电源，对元件进行特殊处理，设计补偿漂移的电路等措施，可减小零点漂移。

例题45 什么叫做“两点校准”，怎样操作？

解答：玻璃电极的电化转换系数 ($\Delta E/\Delta pH$) 一般均略低于理论值，由此而引起的误差在通常的“定位”过程中是不能完全消除的。因而有的酸度计尚设有一个“电极系数”调节器，以消除该项误差，这种既校准了玻璃电极不对称电势等的变化，又校准了玻璃电极转换系数的方法叫“两点校准”。

其操作方法是先用一种标准缓冲溶液“定位”，再测量另一种标准缓冲溶液（两标准液的pH值可相差大些），此时用“电极系数”调节器使仪器示值指示于该标准溶液的pH_s值处。经这样两次校准后，仪器即可测量试样pH值。

例题46 测量碱性和弱缓冲性溶液的pH值应注意什么？

解答：碱性溶液pH值的测量应采用测高碱范围的锂玻璃电极，操作要迅速，以免玻璃球泡受腐蚀，且可避免碱性溶液受空气中二氧化碳的影响。

弱缓冲溶液（如水）的pH测量要注意两点：一是玻璃电极在溶液中的溶解而造成电极周围pH值增高，为了克服这一缺点可以使试液的体积增大一些，并不断摇动被测液，或采用流动型的测量电池使试液不断流过玻璃电极表面，等指针达到稳定平衡后记下读数。另外对中性 and 碱性溶液要注意防止空气中二氧化碳的影响。由于这种溶液受各种因素影响较大，平衡较慢，因此需重复测量几份溶液，使结果较为可靠。

例题47 影响pH测量的因素有哪些？

解答：影响pH测量的因素有：

(1) 由于参比电极KCl溶液不饱和，溶液少于容积的2/3、渗漏太快或太慢，或被测液较为混浊、呈胶体状等引起液接界电势不稳定；

(2) 玻璃电极在它的非线性区域使用，或其内参比电极不稳定，或因玻璃电极老化等引起的电池电势漂移；

(3) 外参比电极不稳定，一般甘汞电极可以在1—2天内保持约0.5—1毫伏的稳定性。如果温度变化剧烈或甘汞电极失效，则会引起电势不稳定；

(4) 温度的影响。pH计的温度补偿器可以校正玻璃电极的转换系数随温度的改变，但不能校正温度对玻璃电极的内参比电极和外参比电极电势的影响；

(5) 仪器受潮引起“读数开关”、玻璃电极插口、玻璃电极引出线与屏蔽线之间绝缘不良引起漏电所带来的影响，以及电磁干扰的影响。

(三) 思考题

1. 酸度计易发生哪些常见故障？如何排除？
2. 试写出国内几种常见酸度计的名称、精度等级、结构特点。
3. 25型酸度计的线路可分为几部分？试述其线路特点。
4. pH_s-2型酸度计线路可分为几部分？试述每部分的作用。
5. 酸度计应如何维护、保养？
6. 你认为酸度计的设计应在哪些方面进行改进？
7. 简述美、英、日、苏等国pH标度建立情况及其优缺点。

8. 试述玻璃电极的氢功能、碱误和酸误的理论依据。

(四) 学习与参考资料

1. Roger G. Bates ; "Determination of pH—
Theory and practice" 1973
2. 《酸度计量基本知识》 中国计量科学研究院化学室编
3. 《化学概论》 S. Glasstone 著 贾立德译
4. 《电解质溶液理论导论》 黄子卿著
5. 《氢离子活度 (pH值) 测量法》 B. A. 普切林著
6. 《电子电位差计的原理及维修》 国防工业出版社 1972
7. 改订 pH测定 山下熙著 コロナ社出版
增补

(五) 检定规程索引

1. 酸度计检定规程 JJG 119—73
2. 医用酸度计检定规程*

* 尚未颁布的检定规程

二、粘度计量

(一) 基本要求

1. 掌握计量学基础知识和粘滞流体力学的基础理论。
2. 了解粘度计量的基本概念、原理和有关公式。
3. 了解我国粘度计量基、标准的建立方法,熟悉我国粘度量值传递系统。
4. 了解粘度计的分类和使用方法。
5. 熟练掌握二等标准和工作毛细管粘度计的检定方法。了解其它粘度计的检定方法。
6. 了解影响粘度测量精度的因素。
7. 掌握检定粘度计所用标准液的性能、特点,并了解其配制和回收方法。
8. 掌握有效数字运算方法,并能按要求搭配好粘度计和粘度液,得到合适的测定时间。
9. 了解国内外粘度计量的发展概况。

(二) 例题与解答

例题1 什么是流体的粘度?

解答: 流动中的流体, 如果其流体层间有速度差或称有相对流动时, 它们的界面上存在一种阻力, 企图使快速层变慢、慢速层加快, 即阻滞它们的相对流动。这种现象称为流体的内摩擦现象, 这种阻力即为内摩擦力, 在流层相对流速、接触界面和环境条件等相同时, 其内摩擦力也因流体不同而异, 粘度就是描述流体这一特性的量。对于低速流动的许多粘性流体来说, 它的粘度就是流体层单位面积所受到内摩擦力与此界面法向距离上的速度变化率(即速度梯度)的比例常数。它与流体所处的温度等因素有关。

例题2 举例说明流体的内摩擦现象。

解答:

例(1) 在两块平行平板间, 充以对平板浸润的某液体。将下板固定, 对上板施力, 使其以恒定速度 v 定向平移, 经过一段时间, 可以发现介于两板间的液体发生了流动。最上层的液体附着于上板, 随上板以相同速度 v 流动; 最下层的液体附着于下板, 保持静止。由于液体的内摩擦使中间的液体都具有流速, 且从下板到上板速度逐层增加, 形成在 x 方向上有速度梯度的流场如图(7.2.1)所示。

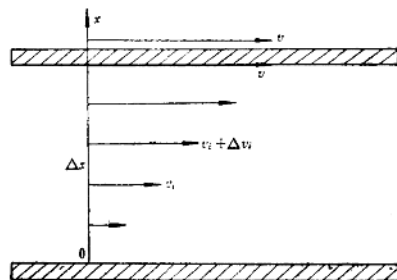


图 7.2.1 相对移动平板间的液体流场

例(2) 两个共轴圆筒间充满气体, 内筒固定在转轴上, 外筒悬挂在吊丝下。当内筒快速转动时, 外筒被逐渐带动。直至转过一定角度与吊丝扭力矩平衡时止。这是因为内筒转动时, 附在内筒外壁的气体也与之等速转动, 由于内摩擦, 它同时带动其外层气体, 这样由里