**实验牵引理论模式在直接电位法测定pH中的教学探究**

周言凤 陈志勋

（湖南有色金属职业技术学院 湖南 株洲 412006）

**摘要：** 直接电位法测定pH是一般实验室的常规检测项目，也是电化学分析课程中最基础的实验教学项目。pH测定实验操作非常简单，但是实验原理、实验装置，相对于大部分高职学生却比较难理解。本实验在pH测定的基础上，增设了2个实验任务：定量公式验证实验、测定装置比较实验，并采用实验牵引理论模式，把理论知识揉穿进实验，通过实验比较来加深理解运用理论知识，让学生亲自动手验证理论，在熟练掌握分析操作技能的基础上深刻理解理论知识。

**关键词：** 实验牵引理论 直接电位法 理实一体化 pH测定

 直接电位法测定*pH*，是电化学分析中最常见、最基础的实验项目。如果教学目标着眼于基本操作的应用，相对高职学生，这部分内容的掌握非常简单。然而，实际教学过程中发现，多数学生对理论课堂中学习的定量原理、实验装置还是一知半解、心存疑惑，比如：测定结果*pH*，为什么不需要定量公式计算就可直接读出；实验装置原电池中指示电极、参比电极，为什么只用了1支电极；怎样降低测定误差等。通过参阅大量文献资料，发现很少有涉及以上相关内容的教学研究报道。

 为引导学生在实验中既动手又动脑、应用理论指导实验，本文探索性地在简单的pH测定实验中增设2个任务，如：定量公式验证实验、测定装置比较实验，让学生亲自动手，结合实验牵引理论，从而更深刻理解理论知识，进一步联系理论指导实验，结合理论知识发现问题、解决问题。

**1 定量公式验证实验**

根据理论公式，样品*pHx*的测定，是通过测出标准和样品的Es、Ex，结合标准的pHs，计算出来。然而，实际却是在*pH*计直接读出，不需要计算，以致学生产生疑惑。本实验通过直读法和计算法比较测定相同的样品，来验证实验原理定量公式。

1.1 试剂

1.1.1 标准溶液

25*℃*时，pH为4.00的邻苯二甲酸氢钾标准溶液、pH为6.86的磷酸二氢钾和磷酸氢二钠缓冲溶液、pH为9.18的硼酸钠标准溶液。

1.1.2 待测样品

 1#、2#、3#待测溶液的*pH*分别为3、6、9。

1.2 测定

1.2.1 直读法

待pHs-3c雷磁电位计预热30min后，在pH模式下，按仪器说明书，用单标准法校正仪器，分别测定三个样品的pH，测定结果如下表2中pH直读。

1.2.2 计算法

在*mV*模式下，测定标准溶液的电位值*Es*，样品的电位值*Ex*，结合标准的pHs，代入定量公式，计算出样品的*pHx*，计算结果如下表2中 pH计算。

1.3 数据比较分析

 根据1.2.1和1.2.2，得到的pH直读和pH计算如下表2。

表2 直读法和计算法的比较

**Table2 The comparison of pH (direct reading) and pH (calculated)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 1# | 2# | 3# |
| pH直读 | 3.03 | 6.02 | 9.08  |
| pH计算 | 3.05  | 6.06 | 9.03 |

根据上表2进行讨论，得出结论，并分析如下：

1. 从上表2可见，*pH*模式下的直读值，和*mV*模式下计算值，两者基本相近。可验证:*pH*的定量公式为，*pH*模式下直读的pH值是仪器厂商将定量公式内置于仪器中，以便用户快速准确测定；

 2）通过两种模式下pH测定的比较，深刻理解了电位分析法的定量原理。从原理可见，标准缓冲溶液的pH值是否准确可靠，是准确测量pH值的关键。

 3）根据电位分析定量原理，比较单标准法和双标准法分析结果可靠性：

 a、25℃时，单标准法的理论响应斜率是59*mV*，若指示电极在实际测量中响应斜率不符合59*mV*的理论值，这时仍用一个标准pH缓冲溶液校准pH计，就会因电极响应斜率与仪器原设计值不一致引入测量误差。

 b、双标准pH缓冲溶液测定时，电位计的单位pH变化率S可校定为：

，可消除电极响应斜率与仪器原设计值不一致引入的误差。

可见：双标准法可以消除电极响应斜率带来的误差，相对来说，双标准法比单标准法分析结果更为准确可靠。

**2 测定装置比较实验**

 根据理论方法原理，pH测定是在指示电极、参比电极、电解质溶液组成的原电池基础上测定电动势。然而1.2测定实验中却只用了1支电极，和理论中所说的2支电极不符，以致学生心有不解。本实验通过1支电极（pH复合电极）和2支电极（参比电极+玻璃电极）对比实验，帮助学生理解pH复合电极结构，理解pH测定装置。

2.1 一支电极（pH复合电极）和两支电极（参比电极+玻璃电极）对比实验

2.1.1一支电极（pH复合电极）

 将*pH*复合电极、电位计、标准溶液连接成原电池，按仪器说明书用双标准法定位校正仪器，测定待测溶液，并直接读出待测溶液1#、2#、3#的值如下表3中pH（复合电极）。

2.1.2 两支电极（参比电极+玻璃电极）

 将参比电极、玻璃电极、电位计、标准溶液连接成原电池，按仪器说明书用双标准法定位校正仪器，测定待测溶液，并直接读出待测溶液1#、2#、3#的值如下表3中pH（参比电极+玻璃电极）。

2.2 数据比较分析

 根据2.1.1和2.1.2，得到的pH（复合电极）和pH（参比电极+玻璃电极）的比较数据如下表3。

表3 pH（复合电极）与pH（参比电极、玻璃电极）的比较

**Table 3 The comparison of the pH (composite electrode) and the pH (reference electrode, glass electrode)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 1# | 2# | 3# |
| pH（复合电极） | 3.01  | 6.06 | 9.06 |
| pH（参比电极+玻璃电极） | 3.02 | 6.10 | 9.05 |

根据上表3，讨论并分析如下：

 1）从上表3可见，一支电极（pH复合电极）和两支电极（参比电极+玻璃电极）测定的pH值，相差不大。可验证：pH复合电极相当于参比电极和玻璃电极，实验装置都构成了原电池装置；

 2）通过实验深刻理解：pH复合电极是由Ag/AgCl电极和玻璃电极组合而成，仪器商家为方便使用，将参比电极和玻璃电极合二为一，其中玻璃电极相当于指示电极，Ag/AgCl电极相当于参比电极。

3）根据电位分析原理和离子选择性电极响应机理，分析pH测定结果误差来源：

a、根据能斯待方程，可推出Ex＝Kx+0.059pHx 和 Es=Ks+0.059pHs，在两式中，当*Kx=Ks*时，可得待测样品pHx = pHs+(Ex－Es)/0.059。然而，要使Kx=Ks，则须满足测量条件：测量过程温度恒定；标准缓冲液pHs与待测样品pHx相近。

b、根据玻璃电极中膜电位的产生机理，膜电位是因玻璃膜与膜内外溶液之间的扩散、迁移、渗透等交换作用，为减少测量误差，测量时须注意：溶液的搅拌速度一致，最好静置时读数；盛放标准溶液和待测样品的器皿及其液位要一致。

可见，要减少测定结果的误差：需要恒定测量温度、选择与待测液*pHx*相近的标准缓冲液、恒定溶液的搅拌速度、标准液和待测液的容器大小和液位要一致。

**3 教学总结与反思**

基于“实验牵引理论”的教学模式，在pH测定实验中增加2个任务，帮助学生在熟练掌握实验操作技能的基础上，更深刻理解直接电位法测定pH的定量原理、实验装置，从而为学生解决了心中的困惑。通过实验牵引理论，使理论升华，更好地指导实验，进而分析讨论并理解了单标准法和双标准法的准确性不同、影响pH测定结果的误差来源，并能在实际测定工作中，做到心中有数，有的放矢。

同时，反思如下：本次实验由于时间限制，没有对实验误差来源进行验证分析，没有对电极响应性能做斜率测试验算实验，还可进一步理论结合实验，展开学习探讨。

参考文献

[1]高职高专化学教材编写组. 分析化学. 3版, 北京: 高等教育出版社, 2008: 35-68

[2]魏培海, 曹国庆. 仪器分析. 1版，北京: 高等教育出版社, 2007: 91-110

[3]刘玉海, 杨润苗. 电化学分析仪器使用与维护. 北京：化学工业出版社，2011：14-100

[4]胡聪, 张书锋等. 比较模式在天然药物化学实验教学中的应用. 卫生职业教育, 010, 21（28）：0093

[5]李庭斌. 教育教学论坛，2014，10：0250-0251