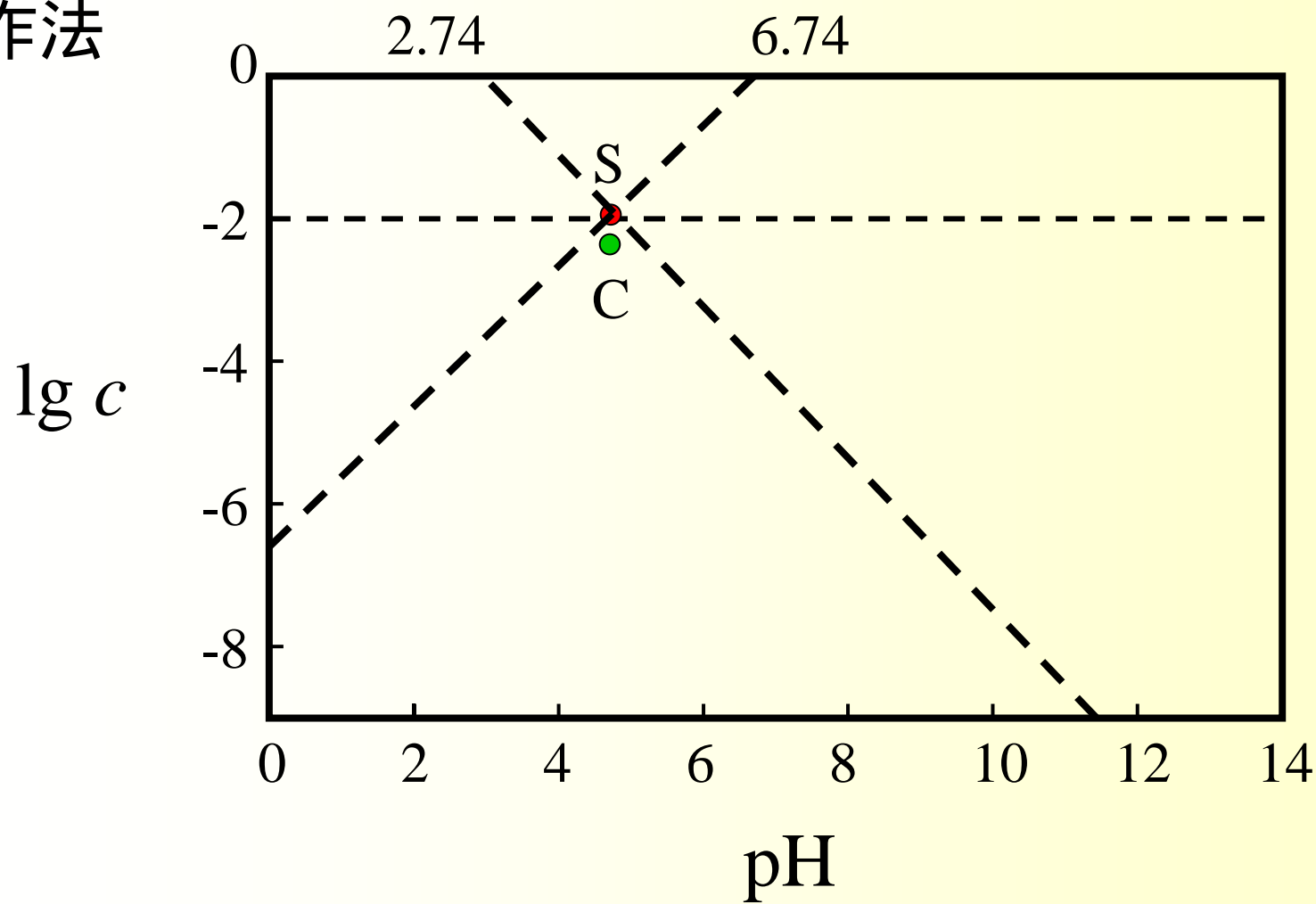


# 四、浓度对数图

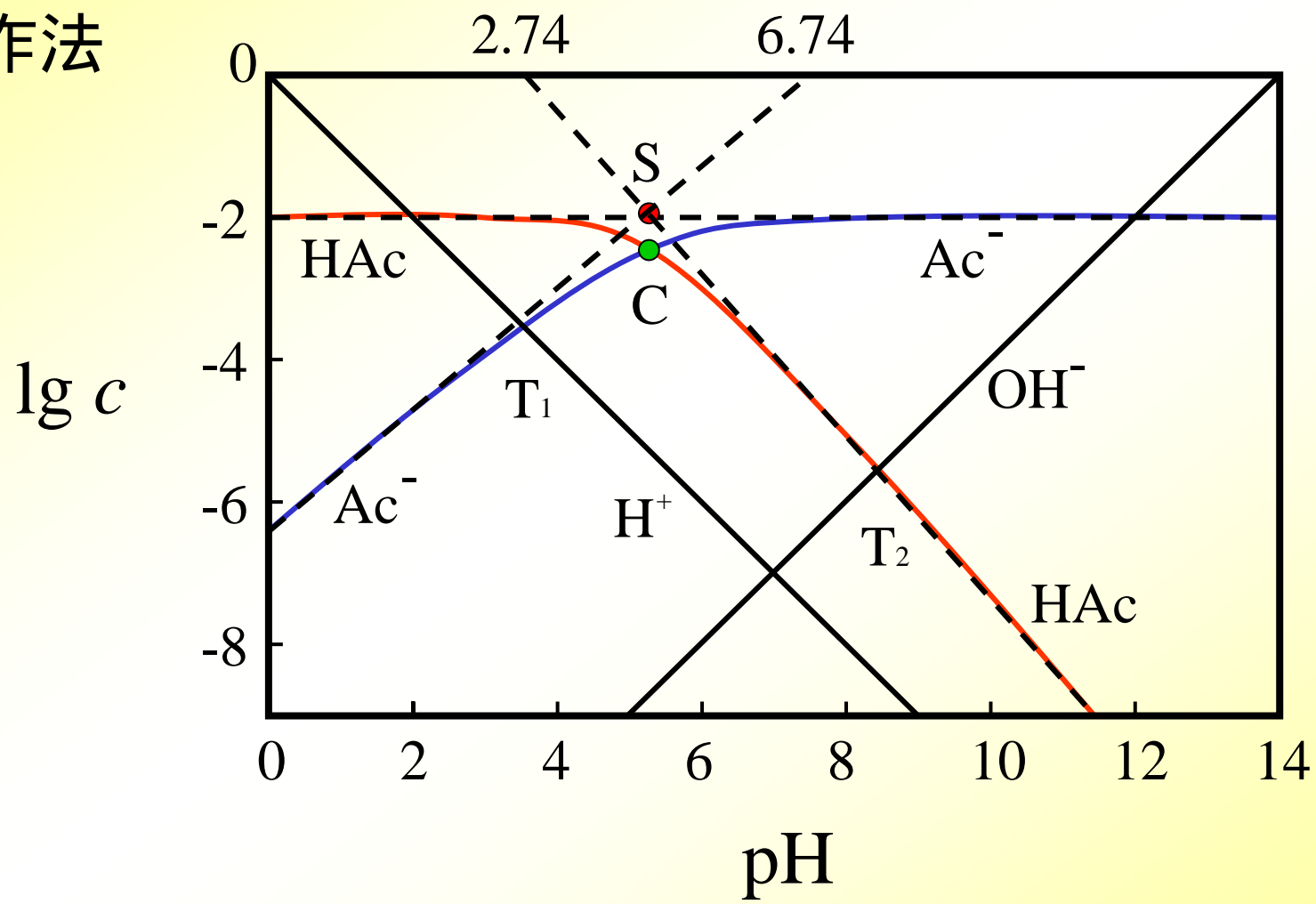
酸碱体系 0.01 HAc-NaAc

作法



# 酸碱体系 0.01 HAc-NaAc

作法



## 应用

1) 已知某 pH 值条件下，直接查出各型体的浓度对数值。

$$c = 0.01 \text{ mol/L}, \text{pH} = 8$$

$$\lg[\text{HAc}] = -5.3$$

$$\lg[\text{Ac}^-] = -2.0$$

2) 估计化学计量点 pH 值。

$$T_1 \quad [\text{Ac}^-] = [\text{H}^+]$$

强酸滴定  $\text{Ac}^-$  计量点(HAc)时质子条件

$$[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$T_2 \quad [\text{HAc}] = [\text{OH}^-]$$

强碱滴定 HAc 计量点( $\text{Ac}^-$ )质子条件

$$[\text{H}^+] + [\text{HAc}] = [\text{OH}^-]$$

多元酸体系点多，直线分段斜率改变。

其他平衡体系浓度对数图

## § 2-3 缓冲溶液

定义: 对溶液的酸度起稳定作用的溶液。

- (1) 向溶液中加入少量的强酸或强碱
- (2) 溶液中的化学反应产生少量的酸或碱
- (3) 溶液稍加稀释

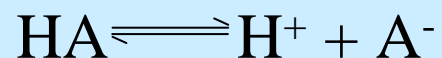
组成：

- (1) 浓度较大的弱酸及其共轭碱      $\text{HAc}-\text{Ac}^-$   
    浓度较大的弱碱及其共轭酸      $\text{NH}_3-\text{NH}_4^+$

(2) 强酸强碱溶液  $\text{pH} < 2, \text{pH} > 12$

(3) 两性物质

## 一、缓冲作用



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}, \quad [\text{H}^+] = \frac{K_a [\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

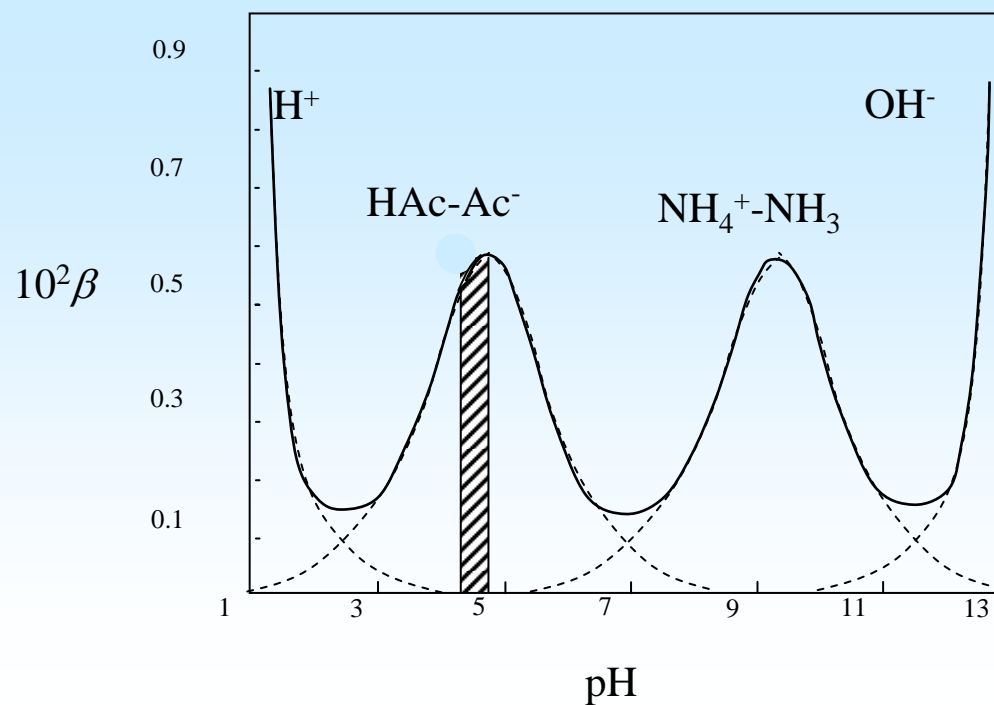
**pH除由 $\text{p}K_a$ 决定外，  
还由比值决定。  
如果  $c_{\text{HA}} : c_{\text{A}^-} \approx 1$ ，且都较大，  
加入少量强酸碱  
将不会改变比值。**

## 二、缓冲容量

表示溶液抵御外来强酸碱的能力，用缓冲指数  $\beta$  来衡量，定义

$$\beta = -\frac{dc_a}{dpH} = \frac{dc_b}{dpH}$$

$\beta$  与 pH 的关系



## 什么样的组成 $\beta$ 有最大值？

为了简单起见，在  $c_{\text{HA}}$  中加入  $c_b$ ，

$$[\text{A}^-] = c_b$$

$$[\text{HA}] = c_{\text{HA}} - c_b$$

则

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_b}{c_{\text{HA}} - c_b}$$

$$\text{dpH} = d\left(\frac{1}{2.303} \ln \frac{c_b}{c_{\text{HA}} - c_b}\right) = \frac{1}{2.303} (d \ln c_b - d \ln(c_{\text{HA}} - c_b))$$

$$= \frac{1}{2.303} \cdot \frac{dc_b}{c_b} + \frac{1}{2.303} \cdot \frac{dc_b}{c_{\text{HA}} - c_b} = \frac{1}{2.303} \cdot \frac{c_{\text{HA}} - c_b + c_b}{c_b (c_{\text{HA}} - c_b)} dc_b$$

$$\beta = \frac{dc_b}{\text{dpH}} = 2.303 \frac{c_b (c_{\text{HA}} - c_b)}{c_{\text{HA}}} = 2.303 \frac{[\text{A}][\text{HA}]}{c_{\text{HA}}} = 2.303 \delta_{\text{A}} \delta_{\text{HA}} c_{\text{HA}}$$



$$\frac{d\beta}{d\delta_A} = 0, \quad \text{有极值,} \quad \frac{d[2.303\delta_A(1-\delta_A)c_{\text{HA}}]}{d\delta_A} = 0$$

$$2.303c_{\text{HA}}[(1-\delta_A)-\delta_A] = 0$$

$$\delta_{\text{HA}} = \delta_A = 0.5 \text{ 时有极值}$$

即 [HA]: [A] = 1: 1, pH=pKa时 $\beta$ 有极值。

$$\frac{d^2\beta}{d\delta_A^2} = 2.303C_{\text{HA}}(0-2) < 0$$

$$\text{有极大值} \quad \beta_{\text{max}} = \frac{2.303}{4} C_{\text{HA}} = 0.576C_{\text{HA}}$$

$$c_{\text{HA}} = 0.01 \text{ 时,}$$

$$\beta_{\text{max}} = 2.303 \times 0.5 \times 0.5 \times 0.01 = 0.576 \times 0.01 = 5.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

1 升溶液里可能引入的强酸强碱的量应求积分：

$$\Delta c_b = -\Delta c_a = \int_{\text{pH}_1}^{\text{pH}_2} \beta \text{d pH}$$

实际计算时  $c_b = [A] = c_{\text{HA}} \delta_A$

$$\Delta c_b = c_{\text{HA}} \cdot \Delta \delta_A = c_{\text{HA}} \left( \frac{K_a}{K_a + 10^{-\text{pH}_2}} - \frac{K_a}{K_a + 10^{-\text{pH}_1}} \right)$$

### 三、缓冲范围

#### 1. 一元弱酸及共轭碱

当一种组分是另一种的1/10(既[HA]:[A]为10:1或1:10)时，缓冲作用已经很小了。

缓冲范围为  $pK_a \pm 1$  个pH 单位

#### 2. 二元弱酸及共轭碱

当  $pK_a > 2.6$ 时，缓冲范围为两段缓冲溶液

$$pK_{a1} \pm 1 ; pK_{a2} \pm 1$$

即 $H_2A/HA^-$ ； $HA^-/A^{2-}$

当  $pK_a < 2.6$ 时，缓冲范围为 $pK_{a1} - 1$  至 $pK_{a2} + 1$

## 四、缓冲溶液的有关计算

### 1. 缓冲溶液的配制

例 配制总浓度0.1 mol/L, pH = 2.3的氯乙酸缓冲溶液1升应加多少克NaOH?

解:  $M_r = 94.50$ , 称取9.450 g, 加入  $c_{\text{NaOH}} = c_A$

$$[A^-] = c_{\text{HA}} \delta_A = 0.1 \times \frac{K_a}{K_a + [H^+]} = 0.1 \times \frac{10^{-2.86}}{10^{-2.86} + 10^{-2.3}} = 0.022$$

$$[A^-] = c_A + [H^+]$$

$$c_A = [A^-] - [H^+] = 0.022 - 0.005 = 0.017$$

$$40.0 \times 0.017 = 0.68 \text{ (g)}$$

## 2. 缓冲容量 $\beta$ 的计算

例 由0.1 mol/L  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和0.1 mol/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$   
按体积3:1混合, 求缓冲容量 $\beta$ 。

解: 根据 $\beta = 2.303 \delta_{\text{HA}} \delta_{\text{A}} c_{\text{HA}}$ 来计算

先计算pH值:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 9.26 + \lg \frac{3}{1} = 9.26 + 0.48 = 9.74$$

$$\beta = 2.303 \times \frac{10^{-9.74}}{10^{-9.74} + 10^{-9.26}} \times \frac{10^{-9.26}}{10^{-9.74} + 10^{-9.26}} \times 0.1 = 0.043$$

3. 50 mL上述溶液pH由9.74改变到8.74时能抵御多少盐酸？

解： $\Delta c_b = c_{\text{HA}} \Delta \delta_A$

$$= c_{\text{HA}} K_a \left( \frac{1}{K_a + [\text{H}]_2} - \frac{1}{K_a + [\text{H}]_1} \right)$$

$$= 0.1 \times 10^{-9.26} \times \left( \frac{1}{10^{-9.26} + 10^{-8.73}} - \frac{1}{10^{-9.26} + 10^{-9.73}} \right)$$

$$= -0.052$$

$$\Delta c_a = 0.052$$

$$0.052 \times 50 = 2.6 \text{ mmol}$$

#### 4. 标准缓冲溶液 pH 的计算

例 计算 0.05 mol/L 邻苯二甲酸氢钾的 pH 值。

标准值 pH = 4.008。

解：若不考虑离子强度的影响

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}} = \sqrt{10^{-2.95} \cdot 10^{-5.41}} = 10^{-4.18}$$

与标准值 pH = 4.008 相差甚大

因此必须进行活度校正  $\text{KHA} \rightarrow \text{K}^+ + \text{HA}^-$

该溶液  $I = 0.05$  ,  $\gamma_{\text{A}^{2-}} = 0.485$  , 因此

$$\gamma_{\text{H}^+} [\text{H}] = \sqrt{\frac{K_{a_1} K_{a_2}}{\gamma_{\text{A}^{2-}}}} = \sqrt{\frac{10^{-2.95-5.41}}{0.485}} = 10^{-4.02}$$

其他几种常用标准缓冲溶液及其 pH 值是

饱和酒石酸氢钾	3.557
0.025 mol/L $\text{KH}_2\text{PO}_4$ - 0.025 mol/L $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	6.865
0.01 mol/L 硼砂	9.18

## 五．金属离子缓冲溶液

类似地 
$$pM = \lg K_{MA} + \lg \frac{[A]}{[MA]}$$

控制  $\frac{[A]}{[MA]}$  可得到 pM 值稳定的溶液

例 用 EDTA 如何配制 pCa = 6.0 的溶液？

解：考虑 Y 有酸效应

$$pCa = \lg K'_{CaY} + \lg \frac{[Y']}{[MY]}$$

缓冲容量最大  $[Y'] = [MY]$  则  $c_Y = 2c_{Ca}$  ,  $n_{EDTA} : n_{Ca} = 2 : 1$

$$pCa = \lg K'_{CaY} = 6.0$$

$$\lg K_{CaY} - \lg \alpha_{Y(H)} = 6.0$$

$$\lg \alpha_{Y(H)} = 10.7 - 6.0 = 4.7$$

$$pH = 6$$



