

大学化学 I

缓冲溶液

缓冲溶液buffer solution

1 定义(definition) :

能对溶液的酸度起稳定（缓冲）作用的溶液。

即向溶液中加入少量强酸或强碱，或适当稀释，其pH值不会发生显著变化的溶液。

2 组成(component) :

由具有较高浓度的弱酸(或弱碱)及其盐所组成。

一些缓冲体系

Examples of Buffers

缓冲体系

HAc—NaAc

NH₃—NH₄Cl

H₂CO₃—HCO₃⁻

HCO₃⁻—CO₃²⁻

H₂PO₄⁻—HPO₄²⁻

HPO₄²⁻—PO₄³⁻

Buffer region

缓冲范围

pH = 3.8 - 5.8

pH = 8.3 - 10.3

pH = 5.5 - 6.5

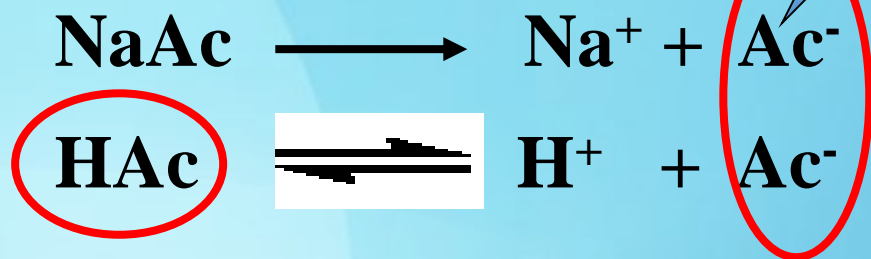
pH = 9.3 - 11.3

pH = 6.8 - 8.2

pH = 12.6 - 14.6

3 缓冲原理 (buffer mechanism)

以 HAc—NaAc缓冲溶液为例：



同离子效应：

在弱电解质溶液中，加入与弱电解质具有相同离子的强电解质时，可使弱电解质的电离度降低

缓冲体系的特点：

$c(\text{HAc})$
 $c(\text{Ac}^-)$

两个大量，一个平衡。

HAc的电离平衡

加入少量的强酸



平衡向左移动

$c(\text{H}^+)$ 不会显著增加

加入少量的强碱



平衡向右移动

HAc不断电离

补充 $c(\text{H}^+)$ 的减少

这就是缓冲溶液具有缓冲作用的原因

4 缓冲溶液pH值计算

以HAc—NaAc为例



初始浓度/ mol·dm ⁻³	C(HAc)	0	<u>C(NaAc)</u>
平衡浓度/ mol·dm ⁻³	C(HAc)-x	x	<u>C(NaAc)+x</u>

$$K_a = \frac{x \cdot \{C(\text{NaAc}) + x\}}{C(\text{HAc}) - x}$$

近似处理(approximate treatment)

$$C(\text{HAc}) - x \approx C(\text{HAc})$$

$$C(\text{NaAc}) + x \approx C(\text{NaAc})$$

$$K_a = \frac{C(\text{H}^+) \cdot C(\text{NaAc})}{C(\text{HAc})}$$

$$C(\text{H}^+) = K_a \frac{C(\text{HAc})}{C(\text{NaAc})}$$

一般公式

General formula

$$C(\text{H}^+) = K_a \frac{C(\text{弱酸})}{C(\text{弱酸盐})}$$

将上式两边同除以 C^θ 并取负对数，并令

$$\text{pH} = -\lg \{c(\text{H}^+)/c^\theta\}$$

$$\text{pK}_a = -\lg \{K_a / c^\theta\}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{C(\text{弱酸})}{C(\text{弱酸盐})}$$

碱性缓冲溶液pH值计算 (如 NH_3 — NH_4Cl)

$$c(\text{OH}^-) = K_b \frac{C(\text{弱碱})}{C(\text{弱碱盐})}$$

$$\text{pOH} \approx \text{p}K_b - \lg \frac{C(\text{弱碱})}{C(\text{弱碱盐})}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{C(\text{弱碱})}{C(\text{弱碱盐})}$$

缓冲范围 buffer region

决定缓冲溶液缓冲能力大小的主要因素：

- 1) 缓冲溶液的总浓度 $C_{\text{总}}$
- 2) 缓冲组分的浓度比值 $C_{\text{酸}} / C_{\text{盐}}$ ，理论上已经证明：
 - 当 $C_{\text{酸}} / C_{\text{盐}}$ 一定时， $C_{\text{总}}$ 越大，缓冲能力越强。
 - 当 $C_{\text{总}}$ 一定时， $C_{\text{酸}} / C_{\text{盐}}$ 越接近 1 : 1，缓冲能力越强。
 - 当 $C_{\text{总}}$ 较大，且 $C_{\text{酸}} / C_{\text{盐}} = 1 : 1$ 时，缓冲能力最大。

此时： $\text{pH} = \text{pK}_a$ ，或 $\text{pOH} = \text{pK}_b$ 。对任何缓冲体系，都有一个有效的缓冲范围，此范围为：

$$\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$$
$$\text{或 } \text{pOH} = \text{pK}_b \pm 1$$

$$C_{\text{酸}} / C_{\text{盐}} = 10 : 1$$
$$\text{或 } = 1 : 10$$

缓冲溶液的配制原则

- 缓冲溶液的总浓度较大(一般为 $0.01 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- 使所需控制的pH在所用缓冲溶液的缓冲范围内,
尽可能使 $\text{pH} \approx \text{pK}_a$ 或 $\text{pOH} \approx \text{pK}_b$
- 缓冲溶液不能与欲控制pH值的溶液发生化学反应

