

一、蛋白质的元素组成	(195)
二、蛋白质的分类	(195)
三、蛋白质的结构	(195)
四、蛋白质的性质	(198)
第三节 核酸	(201)
一、核酸的分类及生理功能	(201)
二、核酸的化学组成	(201)
三、核苷和核苷酸	(201)
四、核酸的结构	(203)
五、重要的单核苷酸及衍生物	(204)
习题	(205)
实验部分	(207)
化学实验须知	(207)
化学实验基本操作	(207)
实验一 缓冲溶液	(210)
实验二 用 pH 计测定溶液的 pH 值	(212)
实验三 水的硬度测定	(215)
实验四 溶胶和乳浊液的制备及其性质	(216)
实验五 熔点的测定	(218)
实验六 蒸馏和沸点测定	(220)
实验七 醇、酚、醛和酮的性质	(221)
实验八 羧酸、胺和酰胺的性质	(225)
实验九 葡萄糖比旋光度的测定	(227)
实验十 糖、蛋白质的性质	(229)
实验十一 乙酸乙酯的制备	(232)
实验十二 乙酰苯胺的制备	(233)
实验十三 氨基酸的纸上层析	(234)

第一章 溶液的浓度和渗透压

溶液是指一种或几种物质以分子或离子状态分散在另一种物质中所得到的均匀、稳定、澄清的体系。被溶解的物质称为溶质，溶解溶质的物质称为溶剂。

溶液与生命过程息息相关。人体内有相当多的物质是以溶液的形式存在的，如：血液、淋巴液、组织液等；人体每天的新陈代谢也是在溶液中进行的，临床上有许多药物也常需配成溶液才能使用。各种溶液都有一定的浓度，人体的体液也有一定的渗透压，渗透压对维持人体正常的生理功能有很重要的作用。在给病人大量补液时，溶液的浓度需要特别注意，过浓过稀都会产生不良后果，这也与溶液的渗透压有密切关系。对于从事医学工作的人员，掌握溶液的浓度及溶液的渗透压是十分必要的。

第一节 溶液的浓度

溶液浓度是指一定量的溶剂或溶液中所含溶质的量。在临床工作中，通常通过控制溶液的浓度来满足不同的要求。具体使用溶液时，必须明确溶液的浓度。在实际工作中，根据不同的需要，溶液浓度的表示方法很多，常用的有百分比浓度、物质的量浓度、比例浓度、ppm 浓度等。在这里主要介绍物质的量浓度。要了解物质的量浓度，必须首先了解物质的量。

一、物质的量及其单位

物质的量是表示物质数量多少的物理量。物质是由分子、原子、离子等微粒构成的，构成物质的这些微粒都很小，是肉眼看不见的。在化学反应中，参加反应的物质是按照一定的数量关系来反应的，但参与反应的物质的微粒个数不只是几个、几十个或几百个，而是成千上亿万个或更多的数目来参与。如果用微粒的个数来表示参加反应的物质数量的多少，就好比用个数来表示小米或绿豆的数量，既困难又毫无实际意义。如果能以一定数目的微粒为集体来进行计量，那就会很方便。

物质的量就是以一定数目的微粒为集体来表示物质微粒数量的一个物理量，是国际单位制(SI)的七个基本物理量之一，用符号 n 表示。物质的量的单位为“摩尔”，符号为 mol。

国际单位制规定：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 0.012kg 碳-12 的原子数目相等。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。

实验测定，0.012kg 碳-12 所含的原子数目为 6.023×10^{23} 个， 6.023×10^{23} 这个数字称为阿佛加德罗常数。

1 摩尔就是 6.023×10^{23} 个微粒的集体，即：1 摩尔的任何物质其微粒个数都是 6.023×10^{23} 个。如：1 摩尔的 H_2O 表示有 6.023×10^{23} 个 H_2O 分子、 12.064×10^{23} 个 H 原子、 6.023×10^{23} 个 O 原子。

摩尔和其它计量单位一样，还有比它更高级和低级的单位，如千摩尔、毫摩尔等。

1 千摩尔 = 1 000 摩尔

1 摩尔 = 1 000 毫摩尔

二、摩尔质量

摩尔质量是 1 摩尔物质的质量, 其单位为克/摩尔 (g/mol), 用符号 M 表示。物质的摩尔质量是以克/摩尔为单位, 在数值上等于该物质的分子量、原子量或离子式量。如: 水分子的摩尔质量 $M = 18$ 克/摩尔, 氧原子的摩尔质量为 16 克/摩尔, SO_4^{2-} 的摩尔质量为 96 克/摩尔。

摩尔质量 (M)、物质的量 (n) 与质量 (m) 三者之间的关系如下:

$$\text{摩尔质量 (克/摩尔)} = \frac{\text{质量 (克)}}{\text{物质的量 (摩尔)}} \quad M = \frac{m}{n} \quad (1-1)$$

三、物质的量浓度

物质的量浓度通常又称摩尔浓度, 用 1 升溶液中所含溶质的物质的量来表示, 其单位为摩尔/升 (mol/L), 用符号 c 表示。

$$\text{物质的量浓度 (摩尔/升)} = \frac{\text{溶质的物质的量 (摩尔)}}{\text{溶液的体积 (升)}} \quad c = \frac{n}{V} \quad (1-2)$$

在实际工作中, 有时某溶液的物质的量浓度用摩尔/升表示时数值太小, 也可以用毫摩尔/升 (mmol/L) 来表示。

1 摩尔/升 = 1 000 毫摩尔/升

如: 1 升的溶液中含 2 摩尔的硫酸, 这种硫酸溶液的摩尔浓度为 2 mol/L。正常人血浆中 Ca^{2+} 离子的浓度为 2.5 mmol/L, K^+ 离子的浓度为 5 mmol/L。

〔例 1〕临床上使用的生理盐水, 每 500 mL 生理盐水中含 NaCl 4.5 克, 求生理盐水中 NaCl 的物质的量浓度。

解: 已知: $m = 4.5 \text{ g}$, $M_{\text{NaCl}} = 58.5 \text{ g/mol}$ $V = 500 \text{ mL} = 0.5 \text{ L}$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{4.5}{58.5} = 0.077 \text{ (mol)}$$

$$c_{\text{NaCl}} = \frac{n}{V} = \frac{0.077}{0.5} = 0.154 \text{ (mol/L)}$$

〔例 2〕正常人每 100 mL 血浆中含 Na^+ 326 mg, HCO_3^- 164.7 mg, 求这些离子的物质的量浓度为多少 mmol/L?

$$\text{解: } c_{\text{Na}^+} = \frac{326}{23 \times 0.1} = 142 \text{ (mmol/L)}$$

$$c_{\text{HCO}_3^-} = \frac{164.7}{61 \times 0.1} = 27 \text{ (mmol/L)}$$

〔例 3〕临床上常用的乳酸钠针剂, 每支 20 mL, 其物质的量浓度为 1 mol/L, 问每支针剂中含乳酸钠多少克?

解: 乳酸钠 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$) 的 $M = 112 \text{ g/mol}$

$$m = n \cdot M = c \cdot V \cdot M = 1 \times 0.02 \times 112 = 2.24 \text{ (g)}$$

第二节 溶液的渗透压

一、渗透现象和渗透压

在一杯纯水中加入少量浓的蔗糖溶液, 过一会整杯水都有甜味, 最后得到的是浓度均匀

的蔗糖溶液。这种现象就是由于溶剂分子和溶质分子相互扩散的结果。两种不同浓度的溶液相互接触时,也同样会发生扩散现象。

我们用一种只让溶剂分子通过,而溶质分子不能通过的半透膜,将纯水与蔗糖溶液隔开,如图 1-1 所示。则水分子将通过半透膜进入蔗糖溶液,过一会,会看到玻璃管内的液面逐渐上升。上升到一定高度后会停止。像这种溶剂分子通过半透膜由纯溶剂进入溶液的现象叫做渗透现象,简称渗透。

将浓度不同的溶液用半透膜隔开时,都会产生渗透现象。溶剂分子总是由稀溶液进入到浓溶液。

产生渗透现象必须具备两个条件:

1. 两种溶液之间有半透膜存在;
2. 半透膜两侧单位体积内溶剂分子数不相等,即:

半透膜两侧溶液浓度不相等。

机体内的细胞膜、毛细血管壁、膀胱膜、肠衣等生物膜都是半透膜。人工制得的羊皮纸、火棉胶、玻璃纸等也都具有半透膜的性质。半透膜的半透性不完全相同,有些只允许水分子通过,有些可以允许水分子或一些小的无机盐离子通过,大分子物质则不能通过。

渗透现象产生的原因是由于在单位体积内,纯溶剂中的溶剂分子数目多于溶液中的溶剂分子数目,因此在单位时间内,溶剂分子通过半透膜由纯溶剂进入到溶液中的分子数目多,而溶质分子不能通过半透膜。这样,溶液一侧的液面就逐渐上升,并同时产生静水压。随着液面的不断上升,这种压力也逐渐增大,它又阻止了溶剂向溶液中的渗透。当液面上升到一定高度时,溶剂分子进出半透膜的速度相等,达到一种动态平衡状态,于是液面停止上升。这时,这一段液柱所产生的压力称为渗透压。或者说为使渗透现象不发生,必须在溶液液面上施加一定压力。这种恰能阻止渗透现象发生的压力称为渗透压。

如果被半透膜隔开的是两种不同浓度的溶液,其渗透原理与上面相似,只是其渗透压为两溶液相对于纯溶剂的渗透压之差。

渗透压的单位为 Pa (帕斯卡) 或 kPa (千帕)。如正常人血浆的渗透压为 720 ~ 800 kPa。

二、渗透压与溶液浓度、温度的关系

1886 年,荷兰化学家范特荷甫 (Vant Hoff) 根据实验数据得出结论:难挥发性电解质稀溶液的渗透压只决定于单位体积溶液中所含溶质的微粒个数及温度,而与溶质的本性无关。并给出如下关系式:

$$P_{\text{透}} = cRT \quad (1-3)$$

式中: $P_{\text{透}}$ 为溶液的渗透压,单位为 kPa;

c 为溶质的物质的量浓度,单位为 mol/L;

T 为绝对温度 ($T = 273 + t^{\circ}\text{C}$);

R 为气体常数, $8.31 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ 。

例如: 0.5 mol/L 的葡萄糖溶液,在 25°C 时,其渗透压为:

$$P_{\text{透}} = 0.5 \times 8.31 \times (273 + 25) = 1238.2 \text{ (kPa)}$$

上述公式仅适用于溶质为非电解质的溶液。对于溶质为电解质的溶液来说,电解质在溶液中能够发生电离,溶液中溶质微粒的浓度要大于溶液的浓度。因此,对于电解质溶液,利

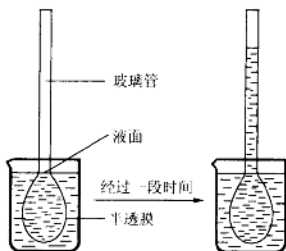


图 1-1 渗透现象

用上述公式计算渗透压时改用以下公式:

$$P_{\text{渗}} = icRT \quad (1-4)$$

i 为校正系数, 是该电解质在溶液中电离的离子数目。如 NaCl 的 $i = 2$, Na_2SO_4 的 $i = 3$, AlCl_3 的 $i = 4$ 。也可认为非电解质的 $i = 1$ 。

任何溶液在相同温度下, 只要溶质的各种微粒浓度(物质的量浓度)总和相同, 单位体积内溶质颗粒数目就相等, 它们的渗透压也必定相等。

三、医学中的渗透压表示方法

任何溶液都有一定的渗透压。稀溶液的渗透压只与溶液的浓度和温度有关, 而与溶质的本性无关。当温度一定时, 渗透压只与浓度有关。浓度越大, 渗透压也越大。由于人体各部位温度变化很小, 故医学上渗透压的大小常用浓度来表示, 称为渗透浓度。渗透浓度是指溶液中溶质各种微粒(包含阴、阳离子及溶质分子)的物质的量浓度总和, 其单位用渗量/升(Osmol/L)或毫渗量/升(mOsmol/L)来表示。渗量/升相当于摩尔/升, 毫渗量/升相当于毫摩尔/升。

[例4] 求5%的葡萄糖溶液(每100mL该溶液中含有5克葡萄糖)的渗透浓度为多少?

解: 已知: $m = 5\text{g}$, $V = 100\text{mL} = 0.1\text{L}$

$$M = 180\text{g/mol}$$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{V \cdot M} = \frac{5}{0.1 \times 180} = 0.278 \text{ (mol/L)}$$

葡萄糖为非电解质, 故渗透浓度为:

$$0.278 \times 1000 = 278 \text{ (mmol/L)} = 278\text{mOsmol/L}$$

[例5] 求0.9%的NaCl溶液的渗透浓度。

$$\text{解: } c = \frac{0.9}{58.5 \times 0.1} = 0.154 \text{ (mol/L)}$$

NaCl 的 $i = 2$, 故其渗透浓度为:

$$0.154 \times 2 \times 1000 = 308 \text{ (mOsmol/L)}$$

四、渗透压在医学中的意义

1. 等渗、低渗和高渗溶液。渗透压相等的两种溶液称为等渗溶液。若两种溶液的渗透压不相等, 那么渗透压高的称为高渗溶液, 渗透压低的称为低渗溶液。

正常人血浆的渗透浓度约为300毫渗量/升。医学上规定: 凡渗透浓度在280~320毫渗量/升范围内的溶液称为等渗溶液; 低于280毫渗量/升的溶液称为低渗溶液; 高于320毫渗量/升的溶液称为高渗溶液。

临床上常用的等渗溶液有: 0.9%NaCl、5%葡萄糖、1.9%乳酸钠、1.25% NaHCO_3 溶液等。

临床上给病人大量补液体时, 必须使用等渗溶液。输入低渗溶液, 水分子通过细胞膜向膜内渗透, 致使红细胞逐渐肿胀, 最后破裂, 出现溶血现象。输入高渗溶液, 水分子通过细胞膜向膜外渗透, 使红细胞失水而皱缩, 称为胞浆分离。但在特殊情况下, 也可以使用高渗溶液, 如: 急需提高血糖用50%的葡萄糖溶液, 治疗脑水肿用20%的甘露醇等, 但需要注意用量和注射速度。

等渗溶液在医疗上也有重要意义, 比如, 常用生理盐水冲洗伤口, 否则会引起疼痛; 配制的眼药水也是与眼粘膜细胞的渗透压相等。

2. 晶体渗透压和胶体渗透压。血液中既有低分子的无机盐, 也有大分子的蛋白质。血

浆的渗透压 (约为 770kPa) 由两部分组成, 其中由低分子无机盐所产生的渗透压称为晶体渗透压, 约占 730kPa; 由各种大分子蛋白质所产生的渗透压称为胶体渗透压, 仅占 40kPa。

血浆中低分子溶质的含量较少 (约 0.75%), 但其分子量小, 在溶液中又可以电离成离子, 故溶质的微粒个数较多, 产生的晶体渗透压较大。而高分子的蛋白质虽然在血浆中的含量高 (约 7%), 由于高分子化合物的分子量很大, 溶质的微粒个数就很少, 所以产生的胶体渗透压就较小。

人体内各种生物半透膜的通透性不同, 晶体渗透压和胶体渗透压在维持体内水——电解质平衡的功能上也不一样。

细胞膜可以允许水分子自由通过, 而 K^+ 、 Na^+ 等离子不能自由通过。因此, 晶体渗透压对维持细胞内外的水——电解质平衡起着重要作用。毛细血管壁与细胞膜不同, 它可以允许水分子和无机盐离子自由通过, 而大分子的蛋白质等溶质不能通过。因此, 胶体渗透压对维持血容量及毛细血管内外水——电解质平衡起着重要作用。如果由于某种疾病造成血浆中蛋白质含量减少 (如营养缺乏、某些肾病等) 或组织中蛋白质含量增多 (如甲状腺机能低下等), 都会使得毛细血管内的水分子向组织中渗透, 形成水肿。

习 题

- 制备 1.5mol/L 的硫酸钠溶液 400mL, 需用芒硝 ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) 多少克?
- 求下列各物质的质量:
 - 3mol H_2
 - 0.25mol NaOH
 - 0.5 mol H_2SO_4
 - 0.2mol CO_2
- 68.4 克 $Al_2(SO_4)_3$ 中含有 _____ mol Al^{3+} 和 _____ mol SO_4^{2-} ; 0.4mol H_2X 的质量是 13.6 克, 则 H_2X 的摩尔质量为 _____ 克/摩尔。
- 下面的溶液用半透膜隔开, 用箭头标明其渗透方向:
 - 0.1mol/L KCl——0.2mol/L NaCl
 - 5% 葡萄糖——5% 蔗糖
 - 0.5 mol/L NaCl——0.5 mol/L 葡萄糖
 - 0.2 mol/L Na_2SO_4 ——0.2 mol/L $CaCl_2$
 - 0.5 mol/L Na_3PO_4 ——1 mol/L NaCl
- 计算下列溶液的渗透浓度为多少毫渗量/升?
 - 1.9% 乳酸钠 ($C_3H_5O_3Na$)
 - 1.25% $NaHCO_3$
 - 0.2mol/L $CaCl_2$
 - 10% 蔗糖 ($C_{12}H_{22}O_{11}$)
- 若将 0.9% NaCl 溶液和 5% 葡萄糖溶液等体积混合, 通过计算说明此混合液是等渗、低渗还是高渗溶液? 37℃ 时, 其渗透压为多少 kPa?
- 临床上常用的人工肾透析液, 每 10L 此透析液中含葡萄糖 0.11mol, NaCl 0.95mol, NaAc 0.35mol, KCl 0.01mol, $MgCl_2$ 0.001mol, $CaCl_2$ 1.7 克, 求此透析液的渗透浓度, 并问是否与血浆等渗?

第二章 缓冲溶液

溶液的 pH 值是影响化学反应的重要条件之一。许多化学反应往往需要在一定的 pH 值条件下进行，生物体内的反应更是如此；人体的各种体液其 pH 值都在一个恒定的范围内，这是人体正常生理活动所必需的；每天人体代谢会产生各种酸性的或碱性的物质，这些物质在进入体液后，对其 pH 值并没有产生很大影响。体液是如何来抵抗外来的酸性或碱性物质，并使其 pH 值保持相对稳定的呢？体液的这种抵抗酸碱的能力都与缓冲溶液有关，要讨论缓冲溶液，必须先熟悉电解质溶液的一些基本知识。

第一节 弱电解质在溶液中的电离

在水溶液里或熔化状态下能导电的物质称为电解质；相反，在水溶液里或熔化状态下不能导电的物质称为非电解质。电解质又根据其导电能力的强弱分为强电解质和弱电解质。强电解质在水溶液中能够全部电离成阴、阳离子，其导电能力很强。实验证明：强酸（ H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 等）、强碱（ NaOH 、 KOH 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ）和绝大多数的盐是强电解质；弱电解质在水溶液中只有少部分电离成阴、阳离子，大部分以分子状态存在，导电能力较弱。实验证明：弱酸、弱碱和极少数的盐（ HgCl_2 、 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 等）是弱电解质。

一、弱电解质的电离平衡和电离常数

弱电解质的电离是一个可逆过程。在水溶液中，弱电解质分子会电离生成阴、阳离子；另一方面，一部分阴、阳离子又会结合生成分子。在一定条件下，当弱电解质的分子电离成离子的速度和离子重新结合成弱电解质分子的速度相等时，溶液中分子、离子浓度不再发生改变，体系处于一种动态平衡状态，这种状态称为弱电解质的电离平衡。

弱电解质达到电离平衡状态时，溶液中已电离的各离子浓度的乘积与未电离的弱电解质分子浓度之比为一常数，此常数称作电离常数。下面以醋酸为例来表示：



(2-1) 式中， $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{Ac}^-]$ 和 $[\text{HAc}]$ 均为达到电离平衡状态时溶液中离子浓度及分子浓度，单位为 mol/L ； K_i 为弱电解质的电离常数。

从 (2-1) 式中可以看出， K_i 值越大，离子浓度越大，即电离的分子个数越多；相反， K_i 值越小，电离的分子个数越少。所以，电离常数 K_i 可以表示弱电解质电离程度的大小。 K_i 大，弱电解质的电离程度大， K_i 小，弱电解质的电离程度小。

弱电解质的电离常数与弱电解质的本性及温度有关，而与浓度无关。一般情况下，温度越高，电离常数越大，但随温度变化不太明显。所以，在室温范围内，可以忽略温度对 K_i 的影响。

通常,弱酸的电离常数用 K_a 来表示,弱碱的电离常数用 K_b 来表示。对于同类型的弱酸、弱碱的相对强弱程度,可以由比较它们的 K_a 或 K_b 值大小来决定,即:弱酸的 K_a 值越大,其酸性越强;弱碱的 K_b 值越大,其碱性越强。

对于多元弱酸来说,其电离是分步电离的,每一步电离都有其相应的电离常数,分别称作一级电离常数、二级电离常数、三级电离常数等,用 K_{a1} 、 K_{a2} 、 K_{a3} 来表示。表 2-1 列出了一些常见弱电解质的电离常数。

表 2-1 一些弱酸和弱碱的电离常数 (25℃)

当外界条件改变时,电离平衡会发生移动,达到新的平衡状态。

二、电离度

在一定温度下,一定浓度的弱电解质溶液达到电离平衡时,已电离的弱电解质分子数和电离前分子总数的百分比,称为该电解质的电离度。电离度用 α 表示。

$$\alpha = \frac{\text{已电离的分子数}}{\text{分子总数}} \times 100\% \quad (2-2)$$

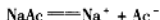
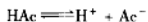
例如,25℃时,0.1mol/L 的 HAc 的 $\alpha = 1.34\%$,表示该溶液中每 1 000 个 HAc 分子中有 13 个电离为 H^+ 离子和 Ac^- 离子,其余均以 HAc 分子形式存在。

电离度与电离常数相似,也可表示弱电解质的电离程度大小。电离度越大,该弱电解质的电离程度就越大。只是电离度的大小除与弱电解质的本性有关外,还与温度及溶液的浓度有关。温度越高,电离度越大;浓度越小,电离度越大。

三、同离子效应和盐效应

1. 同离子效应。在弱电解质溶液中,加入一种与弱电解质含有相同离子的强电解质时,可使弱电解质的电离度降低,这种现象称为同离子效应。

例如在 0.1mol/L HAc 溶液中,加入少量的 NaAc 固体,NaAc 为强电解质,在溶液中全部电离,使得溶液中的 $[Ac^-]$ 增大,HAc 的电离平衡向生成 HAc 分子方向移动,以达到新的电离平衡状态。从而使 HAc 的电离度降低,同时 $[H^+]$ 也减小。



同样,在 0.1mol/L 的 $NH_3 \cdot H_2O$ 中加入少量 NH_4Cl 时,也会使 $NH_3 \cdot H_2O$ 的电离度降低,溶液中的 $[OH^-]$ 减少。

2. 盐效应。在弱电解质溶液中,加入与弱电解质不含相同离子的强电解质时,可使弱电解质的电离度增加,这种现象称为盐效应。

例如在 0.1mol/L 的 HAc 溶液中,加入强电解质 NaCl,NaCl 在溶液中全部电离成 Na^+ 和 Cl^- ,溶液中阴、阳离子浓度增大,由于阴、阳离子间的静电吸引作用,使 H^+ 与 Ac^- 结合成 HAc 分子的机会减少,从而增大了 HAc 的电离度。

在发生同离子效应时,必然伴有盐效应的发生,但盐效应的影响远小于同离子效应,所以在考虑同离子效应时,盐效应可以忽略。一般情况下,盐效应可以不考虑。

名称	电离常数 (K_i)	p <i>K_i</i>
醋酸 (HAc)	1.76×10^{-5}	4.75
甲酸 (HCOOH)	1.77×10^{-4} (20℃)	3.75
氢氰酸 (HCN)	4.93×10^{-10}	9.31
碳酸 (H_2CO_3)	4.30×10^{-7} (K_{a1})	6.37
	5.61×10^{-11} (K_{a2})	10.25
磷酸 (H_3PO_4)	7.52×10^{-3} (K_{a1})	2.12
	6.23×10^{-8} (K_{a2})	7.21
	2.2×10^{-13} (K_{a3})	12.67
草酸 ($H_2C_2O_4$)	5.90×10^{-2} (K_{a1})	1.23
	6.40×10^{-5} (K_{a2})	4.19
氨 (NH_3)	1.77×10^{-5}	4.75
苯胺 ($C_6H_5NH_2$)	4.67×10^{-10}	9.33

第二节 酸碱质子理论

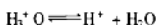
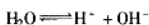
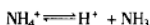
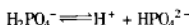
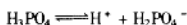
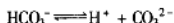
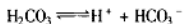
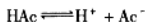
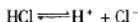
酸碱电离理论认为：在电离时所产生的阳离子全部都是 H^+ 离子的化合物叫做酸；电离时所产生的阴离子全部都是 OH^- 离子的化合物叫做碱。 H^+ 离子是酸的特征， OH^- 离子是碱的特征。酸碱反应的实质就是 H^+ 与 OH^- 作用生成 H_2O 。酸碱电离理论从物质的化学组成上揭示了酸碱的本质，但它把酸碱反应只限于水溶液中，把酸碱范围也限制在能电离出 H^+ 或 OH^- 的物质。这种局限性就必然产生许多与化学事实相违背的现象。如 $NaHCO_3$ 并不含有也不电离出 OH^- ，却具有碱性； HCl 和 NH_3 在苯中并不电离却能相互反应生成 NH_4Cl ，等等。为了克服经典的酸碱电离理论的局限性，1923 年，丹麦的布朗斯特（Brsted）和英国的劳莱（Lowry）提出了新的酸碱质子理论，扩大了酸碱的范围，更新了酸碱的含义。

一、酸碱的定义：

酸碱质子理论认为：凡能给出质子（ H^+ ）的物质都是酸；凡能接受质子的物质都是碱。例如 HCl 、 H_2CO_3 、 NH_4^+ 、 HSO_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 等都是酸； Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 NH_3 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等都是碱。

根据酸碱质子理论，酸给出质子后变为碱，而碱结合质子后变为酸，酸碱相互依存，只相差一个质子。这种相互依存的关系称为共轭关系。酸给出质子后转化为对应的共轭碱，碱结合质子后转化为对应的共轭酸，这一对互为共轭关系的酸碱称为共轭酸碱对。例如：

酸 $\rightleftharpoons$ 质子 + 碱

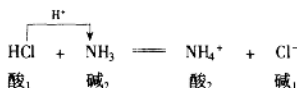


以上方程式中，左边是酸，右边是碱，相应的左右之间互为共轭酸碱对。它们在化学组成上仅相差一个质子。如 HCl 的共轭碱是 Cl^- ， Cl^- 的共轭酸是 HCl 。从方程式中还可以看出，有些物质在一个共轭酸碱对中为酸，在另一个共轭酸碱对中却为碱。这些既可以作为酸，又可以作为碱的物质称为两性物质。如 $H_2PO_4^-$ ，在 $H_3PO_4 - H_2PO_4^-$ 中为碱；在 $H_2PO_4^- - HPO_4^{2-}$ 中为酸。类似的还有 HCO_3^- 、 HPO_4^{2-} 、 H_2O 等。

酸碱的强弱是以给出或结合质子能力的强弱来度量的。酸越容易给出质子，其酸性就越强；碱越容易结合质子，其碱性就越强。对于一对共轭酸碱对来说，其共轭酸越容易给出质子，酸性越强，对应的共轭碱就越不容易结合质子，表现的碱性就越弱。相反，共轭酸的酸性越弱，对应的共轭碱的碱性就越强。

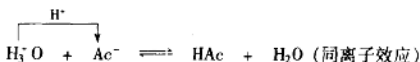
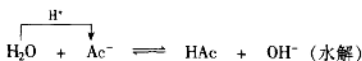
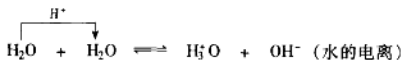
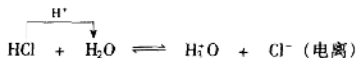
二、酸碱反应的实质

根据酸碱质子理论, 酸碱反应的实质就是两个共轭酸碱对之间质子的转移。例如:



NH_3 和 HCl 反应, 无论在水溶液中、苯中或气相中, 其实质都是一样的。即 HCl 是酸, 将质子转移给 NH_3 , 转变为它的共轭碱 Cl^- ; NH_3 是碱, 接受 HCl 给出的质子后转变为它的共轭酸 NH_4^+ 。酸、碱反应进行的方向总是强的共轭酸与强的共轭碱反应生成弱的共轭碱和弱的共轭酸。

不仅是酸碱中和反应属于酸碱之间的质子转移反应, 同时电解质的电离、水的电离、盐类的水解、同离子效应等都属于酸碱之间的质子转移反应。



三、酸碱的强度

物质的酸碱性强弱不仅与其本性有关, 同时与溶剂的性质也有关。某酸 HA 在水溶液中的电离就是酸碱反应, 方程式为:



从式中可以看出, HA 在水溶液中将质子转移给 H_2O 而显酸性, 溶剂 H_2O 是碱, 接受质子转变为 H_3O^+ 。 HA 越容易给出质子, 其酸性越强, 溶剂越容易接受质子, HA 表现的酸性越强; 溶剂越不容易接受质子, HA 表现的酸性越弱。可见, HA 酸性的强弱, 与溶剂接受质子的能力有关。对于碱来说, 与酸类似。只是碱在水溶液中电离时, 水是酸, 给出质子, 碱结合水给出的质子, 碱越容易结合质子, 其碱性越强, 溶剂越容易给出质子, 碱表现的碱性就越强。可见碱的碱性强弱也与溶剂给出质子的能力密切相关。例如, HAc 在以水为溶剂时为弱酸, 而当以液氨为溶剂时就变为强酸, 这就是由于液氨比水接受质子的能力更强。同样, 氨在水溶液中为弱碱, 若以 HAc 为溶剂时就变为强碱; H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 这样的强酸在 HAc 为溶剂时就变成了弱酸。由此可见, 酸碱的强度是相对的, 与在什么样的溶剂中密切相关。通常的溶剂都是水。

第三节 水的电离与溶液的 pH 值

一、水的电离和水的离子积常数

水是一种极弱的电解质, 其电离方程式为:



达到电离平衡时, 其电离常数 K_i 为

$$K_i = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_i \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w$$

实验测定, 25℃达到电离平衡时, 1L 纯水仅有 10^{-7}mol 水分子电离, 生成的 H_3O^+ 与 OH^- 也是 10^{-7}mol 。因此, $[\text{H}_2\text{O}] = \frac{55.55 - 10^{-7}}{1} \approx 55.55 (\text{mol/L})$, 可以看成是一个常数, K_i 也为常数, 则 $K_i \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$ 为一常数, 并用 K_w 来表示。这个常数称作水的离子积常数, 简称离子积。

K_w 值随温度的改变而改变。温度升高, K_w 值迅速增大。一般在室温下取 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ 。不同温度下的 K_w 值见表 2-2。

水的离子积 K_w 不仅适用于纯水, 也适用于一切稀的水溶液体系。 H_3O^+ 通常写成 H^+ , 所以, 在水溶液体系中存在如下关系:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (2-3)$$

室温下, 只要知道 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$, 利用 (2-3) 式, 就可求出另

表 2-2 不同温度下水的离子积常数

温度 (°C)	K_w	温度 (°C)	K_w
0	1.14×10^{-15}	40	2.92×10^{-14}
10	2.92×10^{-15}	50	5.47×10^{-14}
20	6.81×10^{-15}	60	9.62×10^{-14}
25	1.00×10^{-14}	70	1.58×10^{-13}
30	1.47×10^{-14}	80	2.51×10^{-13}
35	2.09×10^{-14}	100	7.4×10^{-13}

一个。如: 25℃时, 某溶液的 $[\text{H}^+] = 10^{-6}\text{mol/L}$, 则溶液中的 $[\text{OH}^-] = 10^{-8}\text{mol/L}$ 。

二、溶液的酸碱性

在水溶液中, 若溶液中 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, 称为中性溶液; 若 $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, 称为酸性溶液。若 $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, 称为碱性溶液。由于 $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$, 常温下, $K_w = 10^{-14}$, 溶液的酸碱性 with $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 的关系可表示为:

$$\text{中性溶液} \quad [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}\text{mol/L}$$

$$\text{酸性溶液} \quad [\text{H}^+] > 10^{-7}\text{mol/L} > [\text{OH}^-]$$

$$\text{碱性溶液} \quad [\text{H}^+] < 10^{-7}\text{mol/L} < [\text{OH}^-]$$

溶液中 $[\text{H}^+]$ 越大, 酸性越强, 其 $[\text{OH}^-]$ 越小, 碱性越弱; $[\text{H}^+]$ 越小, 酸性越弱, 其 $[\text{OH}^-]$ 越大, 碱性越强。对于酸性或碱性溶液来说, H^+ 与 OH^- 总是同时存在, 只是浓度大小不同而已。

三、溶液的酸度和 pH 值

溶液的酸碱性可用 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$ 来表示, 习惯上常用 $[\text{H}^+]$ 表示。因此, 溶液的酸度就是指溶液中的 $[\text{H}^+]$ 大小。对于很稀的溶液, 用 $[\text{H}^+]$ 表示溶液的酸碱性就不太方便, 常用 pH 值来表示溶液的酸碱性。

pH 值是指氢离子浓度的负对数。

$$\text{即 } \text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \quad (2-4)$$

$$\text{例如: } [\text{H}^+] = 10^{-7}\text{mol/L} \quad \text{pH} = 7$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-3}\text{mol/L} \quad \text{pH} = 3$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-9}\text{mol/L} \quad \text{pH} = 9$$

溶液的酸碱性和 pH 值关系:

中性溶液 $\text{pH} = 7$

酸性溶液 $\text{pH} < 7$

碱性溶液 $\text{pH} > 7$

pH 值的范围一般在 0~14 之间。pH 值越小,溶液的酸性越强,碱性越弱;pH 值越大,溶液的酸性越弱,碱性越强。对于 $\text{pH} < 0$ ($[\text{H}^+] > 1\text{mol/L}$) 的强酸性溶液或 $\text{pH} > 14$ ($[\text{OH}^-] > 1\text{mol/L}$) 的强碱性溶液,一般不用 pH 值表示其酸碱性质,而直接用 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$ 来表示。

必须注意,溶液的 pH 值相差一个单位, $[\text{H}^+]$ 相差 10 倍。如 $\text{pH} = 2$ 和 $\text{pH} = 4$ 的两种溶液, $[\text{H}^+]$ 相差 100 倍。

pH 值不仅在化学上非常重要,而且在医学上也很重要。人体内的各种反应需在一定的 pH 值条件下进行,人体的各种体液都有一定的 pH 值范围,见表 2—3。如血液的 pH 值的正常范围为 7.35~7.45,低于 7.35 会发生酸中毒,高于 7.45 则会发生碱中毒。各种酶也只能在特定的 pH 值范围内才能表现出其催化活性。

溶液 pH 值的粗略测定,可通过用广泛 pH 试纸或精密 pH 试纸来施行,准确测定溶液的 pH 值可以用 pH 计来完成。

表 2—3 人体各种体液的 pH 值

名 称	pH	名 称	pH
血清	7.35~7.45	大肠液	8.3~8.4
成人胃液	0.9~1.5	乳液	6.6~6.9
唾液	6.35~6.85	胆汁	7.4
胰液	7.5~8.0	尿液	4.8~7.5
小肠液	7.6	脑脊液	7.35~7.45
血液	7.35~7.45		

第四节 缓冲溶液

一、缓冲作用和缓冲溶液

25℃时 1 升纯水的 $\text{pH} = 7.0$, 向其中加入 0.001mol 的 HCl, 此时溶液的 $\text{pH} = 3.0$; 若加入 0.001mol 的 NaOH, 则 $\text{pH} = 11.0$, pH 值改变了 4 个单位。可以看出, 纯水的 pH 值很容易受外界加入的少量强酸或强碱的影响。

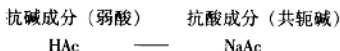
如果是 1 升含 0.1mol HAc 和 0.1mol NaAc 的混合溶液, 其 $\text{pH} = 4.75$, 向其中加入 0.001mol HCl, 溶液的 $\text{pH} = 4.74$; 若加入 0.001mol NaOH, 则溶液的 $\text{pH} = 4.76$ 。对于 HAc 和 NaAc 的混合溶液来说, 向其中加入少量的强酸或强碱, 溶液的 pH 值仅改变了 0.02 个单位, pH 值几乎不变。若向其中加入少量水稀释, pH 值也几乎不变。

像这种能抵抗外来少量强酸、强碱, 或稀释而保持溶液的 pH 值几乎不变的作用称为缓冲作用, 具有缓冲作用的溶液称为缓冲溶液。

二、缓冲溶液的组成

缓冲溶液能够抵抗外加的强酸、强碱, 其组成中必须具有抗酸成分和抗碱成分, 而且这两种成分之间存在化学平衡。通常将这两种成分称为缓冲对。缓冲对中能够抗酸的物质必然是碱, 能够抗碱的物质必然是酸, 而且酸碱之间还存在着化学平衡, 所以一对缓冲对实际上就是一对共轭酸碱对。根据缓冲对的组成不同, 可以分为两种类型:

1. 弱酸及其对应的共轭碱



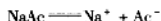
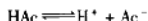
H_2CO_3	——	NaHCO_3
NaHCO_3	——	Na_2CO_3
H_3PO_4	——	NaH_2PO_4
NaH_2PO_4	——	Na_2HPO_4
Na_2HPO_4	——	Na_3PO_4

2. 弱碱及其对应的共轭酸

抗酸成分 (弱碱)	抗碱成分 (共轭酸)
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—— NH_4Cl
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (苯胺)	—— $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$ (氯化苯铵)

三、缓冲作用原理

缓冲溶液之所以具有缓冲作用,是由于溶液中含有抗酸成分和抗碱成分,加入少量强酸,用抗酸成分来抵抗;加入少量强碱,用抗碱成分来抵抗。所以能够保持溶液的 pH 值几乎不变。下面以 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲对为例来说明:



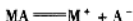
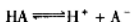
在 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液中, HAc 为弱酸,仅有小部分电离生成 H^+ 和 Ac^- ,大部分仍以 HAc 分子的形式存在,而 NaAc 为强电解质,在溶液中,几乎全部电离成 Na^+ 和 Ac^- 。由于同离子效应的存在,抑制了 HAc 的电离,体系达到平衡时,溶液中 $[\text{Ac}^-]$ 和 $[\text{HAc}]$ 都较大,而 $[\text{H}^+]$ 很小。若向该体系中加入少量的强酸, $[\text{H}^+]$ 增大,使得 HAc 的电离平衡向左移动,即 $\text{H}^+ + \text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{HAc}$,直到建立新的平衡。达到新的平衡状态时, $[\text{HAc}]$ 略有增大, $[\text{Ac}^-]$ 略有减少,而 $[\text{H}^+]$ 几乎没有变化,故溶液的 pH 值几乎不变;相反,若向体系中加入少量的强碱,强碱会电离给出 OH^- , OH^- 与溶液中的 H^+ 结合生成水,使得 $[\text{H}^+]$ 减少,此时 HAc 的电离平衡又会向右移动, $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$,补充减少了的 H^+ ,达到新的平衡状态时, $[\text{HAc}]$ 略有减少, $[\text{Ac}^-]$ 略有增大,而 $[\text{H}^+]$ 几乎没有减少,溶液的 pH 值仍无明显变化。在溶液中, Ac^- 起了对酸的抵抗作用, HAc 起了对碱的抵抗作用。

其它的缓冲对的缓冲作用原理与 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲对很类似,都是由一对共轭酸碱对组成,在共轭酸碱对中,共轭酸为抗碱物质,共轭碱为抗酸物质。由于体系中有足够量的抗酸、抗碱物质,并存在质子转移平衡,使得整个体系既能抗酸又能抗碱,保持溶液的 pH 值基本不变。

四、缓冲溶液 pH 值的计算

缓冲溶液的 pH 值是由缓冲对中共轭酸、碱的性质及浓度决定的。虽然缓冲溶液的 pH 值相对比较稳定,但精确地计算缓冲溶液的 pH 值也是十分必要的。现以 $\text{HA}-\text{MA}$ 为例来推导其 pH 值的计算公式。

在弱酸 HA 及其共轭碱 MA 组成的缓冲溶液中,有以下电离过程:



弱酸 HA 的电离常数为:

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

在缓冲溶液中,由于 HA 为弱酸,电离度很小,加上 A^- 的同离子效应,使 HA 的电离

度更小,达到平衡时溶液中 $[HA]$ 就等于弱酸的浓度减去已电离的分子浓度,电离度很小,可以忽略掉电离部分, $[HA] = [\text{共轭酸}] - [H^+] \approx [\text{共轭酸}]$;同样道理, $[A^-] = [\text{共轭碱}] + [H^+] \approx [\text{共轭碱}]$ 。

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[HA]}{[A^-]} = K_a \frac{[\text{共轭酸}]}{[\text{共轭碱}]}$$

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg K_a - \lg \frac{[\text{共轭酸}]}{[\text{共轭碱}]}$$

$$-\lg K_a = pK_a \quad -\lg \frac{[\text{共轭酸}]}{[\text{共轭碱}]} = \lg \frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{共轭酸}]}$$

$$\text{代入得: } pH = pK_a + \lg \frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{共轭酸}]} \quad (2-5)$$

(2-5)式称为亨德森-哈塞尔巴赫(Henderson-Hasselbach)方程式,一般称为缓冲公式。式中 K_a 为共轭酸的电离常数, $[\text{共轭酸}]$ 、 $[\text{共轭碱}]$ 为缓冲溶液中共轭酸、共轭碱的浓度,单位为mol/L。利用此公式,可以精确计算出缓冲溶液的pH值。

缓冲溶液的pH值决定于共轭酸的 K_a 值及 $[\text{共轭碱}]/[\text{共轭酸}]$ 的比值(即缓冲比)。从此公式中也可以看出,加水稀释时,pH值不变。

对于弱酸及其共轭碱来说, K_a 是弱酸的电离常数;对于弱碱及其共轭酸来说, K_b 是共轭酸的电离常数,如 $NH_3 \cdot H_2O - NH_4Cl$ 缓冲对中, K_a 为 NH_4^+ 的电离常数。 NH_4^+ 的 K_a 与 $NH_3 \cdot H_2O$ 的 K_b 有如下关系:

$$K_a \cdot K_b = K_w \text{ 或 } pK_a + pK_b = pK_w$$

$$\text{则 } pH = pK_w - pK_b + \lg \frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{共轭酸}]} \quad (2-6)$$

从公式(2-6)中可以看出,弱碱及其共轭酸组成的缓冲溶液的pH值计算与 K_w 有关,由于 K_w 随温度变化较大,所以运用此公式时要注意温度。一般多用弱酸及其共轭碱组成的缓冲对。

另外,缓冲公式中共轭酸、共轭碱的浓度也可以用共轭酸、碱的物质的量来表示。

$$pH = pK_a + \lg \frac{n_{\text{共轭碱}}}{n_{\text{共轭酸}}} \quad (2-7)$$

这是亨德森-哈塞尔巴赫方程式的另一种形式。

[例1] 将0.1mol/L的 NaH_2PO_4 与0.2mol/L的 Na_2HPO_4 等体积混合,求此混合液的pH值(已知 $pK_{a_1} = 2.12$, $pK_{a_2} = 7.21$, $pK_{a_3} = 12.67$)。

解: 对于 $NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4$ 缓冲对,选择 pK_{a_2}

$$pH = pK_{a_2} + \lg \frac{[Na_2HPO_4]}{[NaH_2PO_4]} = 7.21 + \lg \frac{0.2}{0.1} = 7.51$$

[例2] 将100mL 0.1mol/L的NaOH溶液与300mL 0.1mol/L的HAc溶液混合,求此混合液的pH值(已知 $pK_a = 4.75$)。

解: NaOH与HAc混合会发生反应,反应生成的NaAc与反应剩余的HAc组成缓冲对。



$$n_{NaAc} = n_{NaOH} = 0.1 \times 0.1 = 0.01 \text{ (mol)}$$

$$n_{HAc} = 0.1 \times 0.3 - 0.1 \times 0.1 = 0.02 \text{ (mol)}$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{n_{NaAc}}{n_{HAc}} = 4.75 + \lg \frac{0.01}{0.02} = 4.45$$

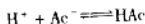
〔例3〕在常温下,将40mL 0.2mol/L的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与20mL 0.1mol/L的 NH_4Cl 混合,求此混合液的pH值(已知 $\text{p}K_a = 4.75$)。

$$\begin{aligned}\text{解: pH} &= \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]} = \text{p}K_w - \text{p}K_b + \lg \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]} \\ &= 14 - 4.75 + \lg \frac{40 \times 0.2}{20 \times 0.1} = 9.85\end{aligned}$$

〔例4〕25℃时,有1升含有0.1mol HAc与0.1mol NaAc的缓冲溶液中,求此缓冲溶液的pH值。在此缓冲溶液中,分别加入0.001mol的HCl和0.001mol的NaOH,求此缓冲溶液的pH值(已知 $\text{p}K_a = 4.75$)。

$$\text{解: (1) } \text{pH}_1 = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{NaAc}]}{[\text{HAc}]} = 4.75 + \lg \frac{0.1}{0.1} = 4.75$$

(2) 加入0.001mol的HCl

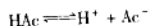
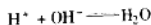


$$\text{则 } [\text{Ac}^-] = 0.1 - 0.001 = 0.099 \text{ (mol/L)}$$

$$[\text{HAc}] = 0.1 + 0.001 = 0.101 \text{ (mol/L)}$$

$$\text{pH}_2 = 4.75 + \lg \frac{0.099}{0.101} = 4.75 - 0.009 = 4.74$$

(3) 加入0.001mol的NaOH



$$\text{则 } [\text{Ac}^-] = 0.1 + 0.001 = 0.101 \text{ (mol/L)}$$

$$[\text{HAc}] = 0.1 - 0.001 = 0.099 \text{ (mol/L)}$$

$$\text{pH}_3 = 4.75 + \lg \frac{0.101}{0.099} = 4.75 + 0.009 = 4.76$$

五、缓冲容量

1. 缓冲容量。缓冲溶液的缓冲能力是有限的,只能缓冲外加少量的强酸、强碱。当抗酸、抗碱成分消耗光了,就失去了缓冲能力。不同的缓冲溶液,其缓冲能力也不相同。缓冲溶液缓冲能力的大小,用缓冲容量(β)来衡量。

缓冲容量是指使单位体积(1升或1毫升)的缓冲溶液pH值改变一个单位时,所需外加一元强酸或强碱的物质的量(mol或mmol)。

pH值改变一个单位,所需外加的强酸越少,缓冲容量越小,缓冲能力也越小;相反,所需外加的强酸越多,缓冲容量越大,缓冲能力也越大。

(2—7)

$$\beta = \Delta b / \Delta \text{pH}$$

式中的 Δb 为使单位体积缓冲溶液的pH值改变 ΔpH 单位时所需加入的一元强酸或强碱的物质的量, ΔpH 是加入一元强酸或强碱后pH值的改变量。在〔例4〕中, $\beta = 0.001/0.01 = 0.1$ 。

2. 影响缓冲容量的因素。缓冲溶液的缓冲容量主要取决于缓冲溶液的总浓度($c_{\text{碱}} + c_{\text{酸}}$)及缓冲比($c_{\text{碱}}/c_{\text{酸}}$)。

(1) 总浓度。当缓冲比一定时,缓冲溶液的总浓度越大,缓冲容量就越大。

在稀释缓冲溶液时,缓冲比不变,pH值也不变,但由于总浓度减小,所以缓冲容量降低了,其缓冲能力也就减小了。

(2) 缓冲比。当缓冲溶液的总浓度一定时, 缓冲容量随缓冲比而改变, 缓冲比为 1 时, 缓冲容量最大。共轭酸、碱的浓度差越大, 缓冲容量越小。

表 2-4 列出了总浓度分别为 0.1mol/L 和 0.2mol/L 的 HAc - NaAc 缓冲溶液在不同缓冲比下的缓冲容量。

表 2-4 缓冲容量与总浓度及缓冲比的关系

溶液	1	2	3	4	5	6	7
缓冲比	1/9	2/8	3/7	5/5	7/3	8/2	9/1
β_1 ($c_{\Sigma} = 0.1\text{mol/L}$)	0.020	0.036	0.048	0.059	0.050	0.037	0.022
β_2 ($c_{\Sigma} = 0.2\text{mol/L}$)	0.040	0.071	0.100	0.115	0.100	0.077	0.042

3. 缓冲范围。从表 2-4 中可知, 缓冲溶液的总浓度一定时, 缓冲比越接近于 1, 缓冲容量越大; 缓冲比越偏离于 1, 缓冲容量越小, 小到一定程度, 就失去了缓冲作用。实验证明, 当缓冲比在 10/1 或 1/10 之间时, 即溶液的 pH 值在 $pK_a + 1$ 到 $pK_a - 1$ 之间, 溶液具有较大的缓冲作用。故将 $pH = pK_a \pm 1$ 称为缓冲溶液的缓冲范围。

不同的缓冲对, pK_a 值不同, 其缓冲范围也不同。也就是说, 某一缓冲溶液, 只在某一特定的 pH 范围内才具有缓冲能力。表 2-5 列出了几种常用缓冲溶液的 pK_a 值及缓冲范围。

另外, 强酸、强碱溶液的缓冲作用原理不同于前述的缓冲溶液, 它们没有缓冲对。但在强酸或强碱的溶液中, 由于 H^+ 或 OH^- 的浓度本来就很高, 加入少量的强酸或强碱, 不会对酸碱度产生大的影响, 即 pH 值改变较小, 缓冲容量较大, 因而具有缓冲能力。但在配制强酸或强碱缓冲溶液时, 均加入强电解质 KCl, 其目的是调节缓冲溶液的离子强度

表 2-5 几种常用缓冲溶液的 pK_a 及缓冲范围

缓冲对组成	pK_a	缓冲范围	缓冲对组成	pK_a	缓冲范围
HCl (KCl)	强电解质	1.0 ~ 2.2	HAc - NaAc	4.75	3.7 ~ 5.6
$H_2C_6H_4O_6$ (邻苯二甲酸)	2.9 (pK_{a1})	2.2 ~ 4.0	$NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4$	7.2 (pK_{a2})	5.8 ~ 8.0
- NaOH			$H_3BO_3 - NaOH$	9.2	8.0 ~ 10.0
$KHC_8H_4O_4 - NaOH$	5.4 (pK_{a2})	4.0 ~ 5.8	$NaHCO_3 - Na_2CO_3$	10.3 (pK_{a2})	9.2 ~ 11.0

六、缓冲溶液的配制

(一) 配制方法

在实际工作中, 有时需要配制某一 pH 值的缓冲溶液, 可以按以下步骤进行:

1. 选择适当的缓冲对。选择缓冲对的方法是使缓冲溶液的 pH 值在所选缓冲对的缓冲范围 ($pH = pK_a \pm 1$) 内, pH 值应尽可能接近于缓冲对的 pK_a 值。例如: 要配制 $pH = 4.50$ 的缓冲溶液, 可以选择 HAc - NaAc 缓冲对; 若配制 $pH = 10.0$ 的缓冲溶液, 可以选择 $NaHCO_3 - Na_2CO_3$ 缓冲对。

2. 要有适当的总浓度。缓冲溶液的总浓度越大, 其缓冲容量就越大。但总浓度过大, 也没有必要, 所以为了使缓冲溶液有一定的缓冲能力, 要有适当的总浓度。一般总浓度在 0.05 ~ 0.2mol/L 之间。

3. 利用公式 (2-5) 计算酸、碱的用量

$$pH = pK_a + \lg \frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{共轭酸}]}$$

假设所使用的共轭酸、共轭碱的浓度为 $c_{\text{酸}}$ 、 $c_{\text{碱}}$, 所取体积为 $V_{\text{酸}}$ 、 $V_{\text{碱}}$, 则有下列关系:

$$\begin{cases} \text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{碱}} \cdot V_{\text{碱}}}{c_{\text{酸}} \cdot V_{\text{酸}}} \\ V_{\text{总}} = V_{\text{酸}} + V_{\text{碱}} \end{cases}$$

pH 、 $\text{p}K_a$ 、 $c_{\text{碱}}$ 、 $c_{\text{酸}}$ 、 $V_{\text{总}}$ 为已知, 通过解上列方程组可以求出 $V_{\text{酸}}$ 、 $V_{\text{碱}}$ 。

通常情况下, 为了计算方便, 常用等浓度的共轭酸、碱来配制缓冲溶液, 则用下式计算出 $V_{\text{酸}}$ 、 $V_{\text{碱}}$:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{V_{\text{碱}}}{V_{\text{总}} - V_{\text{碱}}} \quad (2-8)$$

4. 量出共轭酸、共轭碱的体积, 混合即可得到所需的缓冲溶液。用 pH 计测定该缓冲溶液的 pH 值, 并加以校正。

[例 2-5] 如何配制 300mL pH 值为 10.0 的缓冲溶液?

解: (1) 选择缓冲对。 $\text{pH} = 10.0$, 选择 $\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ 缓冲对, 其 $\text{p}K_a = 10.3$

(2) 选择浓度。为了使配制的缓冲溶液有一定的缓冲容量, 故选择浓度均为 0.1mol/L 的 NaHCO_3 与 Na_2CO_3 溶液配制

(3) 计算

按 (2-8) 式: $\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{V_{\text{碱}}}{V_{\text{总}} - V_{\text{碱}}}$

$$\text{则 } 10.0 = 10.3 + \lg \frac{V_{\text{碱}}}{300 - V_{\text{碱}}} \quad \lg \frac{V_{\text{碱}}}{300 - V_{\text{碱}}} = -0.3$$

$$\frac{V_{\text{碱}}}{300 - V_{\text{碱}}} = 0.5 \quad V_{\text{碱}} = 100 \text{ (mL)} \quad V_{\text{酸}} = 200\text{mL}$$

(4) 分别量取 100mL 0.1mol/L 的 Na_2CO_3 和 200mL 0.1mol/L 的 NaHCO_3 溶液混合, 用 pH 计测定该缓冲溶液的 pH 值, 并加以校正到 $\text{pH} = 10.0$ 即可。

(二) 常用的缓冲溶液

1. 标准缓冲溶液。为了校正 pH 值, 国际上使用的标准缓冲溶液很多, 1960 年, 国际纯粹和应用化学协会确定了 5 种标准缓冲溶液, 见表 2-6。

表 2-6 标准缓冲溶液

溶液	化学式	$c(\text{mol/L})$	$\text{pH}(25^\circ\text{C})$
酒石酸氢钾	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	饱和	3.557
邻苯二甲酸氢钾	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	0.05	4.008
酸式磷酸盐(1:1 体系)	$\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$	0.025, 0.025	6.865
酸式磷酸盐(1:3.5 体系)	$\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$	0.008695, 0.03043	7.413
硼砂	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0.01	9.180

2. 广泛 pH 的缓冲溶液。配制 $\text{pH} = 1 \sim 13$ 的缓冲溶液, 可以查阅有关手册, 按照现成的配方进行配制。表 2-7 列出了 $\text{pH} = 1 \sim 13$ 范围的缓冲体系, 供选用时参考。

3. 适应生理学要求的缓冲溶液。生理上常用的缓冲溶液 pH 值一般为 $6 \sim 9$, 为适应生理学的要求, 常用三(羟甲基)甲胺缓冲溶液简称为“Tris”缓冲溶液。“Tris”的结构式为: $\text{H}_2\text{N} - \text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ 。“Tris”缓冲溶液是以“Tris”和“ $\text{Tris} \cdot \text{HCl}$ ”混合组成的, 并加入 NaCl 调节离子强度, 使其与生理盐水等渗。表 2-8 列出了不同质量摩尔浓度 (mol/kg) 的“Tris”缓冲溶液在 25°C 及 37°C 时的 pH 值。