

81.16
5HB

pH 入門

(德)德雷斯登工業專校正教授

博士、工程師 K. 什華伯 著

1982.11.18

化學工業出版社

pH 入門

〔德〕 德雷斯登工業專校正教授
博士、工程師 E. 什華伯 著

聶 湯 谷 譯

化學工業出版社

本书为德意志民主共和国德雷斯登工业专校正教授、博士、工程师 K. 什华柏原著，于1958年由柏林工业出版社出版，今将其译成中文，以供国内需要。

本书将 pH 值理论用通俗的文字，深入浅出地叙述颇为详尽，同时并将 pH 值的测定方法、仪器使用的注意事项及其用途，都一一加以叙述，最后并附有离解常数（在25°C）表，缓冲液表，各种电极的用途表及计算列线图。

本书除可供大专学校、中专学校的师生参考外，并可供各种工厂的技术人员、分析人员在生产中的参考。

pH-Fibel

von

Dr.-Ing. K. Schwabe

O. Professor an der Technischen Hochschule Dresden

UEB UERLAG TECHNIK BERLIN

1958

pH 入 門

孫 湯 谷 譯

化学工业出版社出版 北京安定門外和平街

北京市书刊出版业营业許可証出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行 各地新华书店經售

开本：787×1092毫米1/32 1960年8月第1版

印张：1 1/16

1960年10月第1版第2次印刷

字数：50千字

印数：3,001—10,600

定价：(10)0.19 元

书号：15063·0752

緒 言

受到工业同志的鼓励，使我編了这本小册子，主要是为了帮助实验室和工场的助手們，以前完全不了解 pH 为何物者，得以体会它的意义，并将测定原理，以最简单易懂的方式說明。现在市面上有許多种 pH 测定仪器发卖，特别是用玻璃电极者，因此关于这些仪器的詳細用法和应行注意各点，請閱仪器說明书，本书不再叙及。但有时这些仪器被生手使用，他們缺乏 pH 值的基本概念，往往对仪器要求过高，或使用不甚恰当，减少这种现象，也是本书出版的目的之一。

德雷斯登，1958年8月 (著者)

目 录

緒 言

第一章 pH之意义	1
-----------	---

第二章 pH测定法	14
-----------	----

第1节 催化法	14
---------	----

第2节 比色法	14
---------	----

第3节 电势法	15
---------	----

a) 氢电极	16
--------	----

b) 氢醌电极	21
---------	----

c) 金属电极	22
---------	----

d) 玻璃电极	23
---------	----

第三章 用途	26
--------	----

1. 清水调制	26
---------	----

2. 废水处理	26
---------	----

3. 化学工业	27
---------	----

4. 食品工业	27
---------	----

5. 皮革工业	28
---------	----

6. 制浆造纸工业	28
-----------	----

7. 人造丝、塑料、纺织工业	28
----------------	----

8. 电解、电镀工业	29
------------	----

9. 冶金工业	29
---------	----

10. 生化、农业、医疗	29
--------------	----

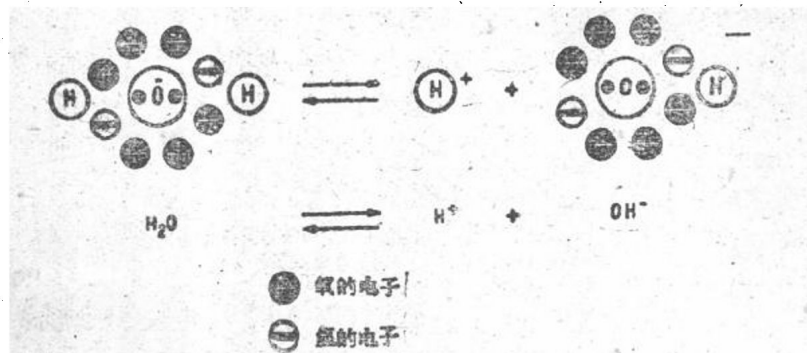
第四章 附录	31
--------	----

1. 附表	31
-------	----

2. 计算、列线图	35
-----------	----

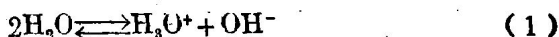
第一章 pH之意义

无论何种液体，只要它含有水份，则有一定的pH值。这个数值的化学和物理意义，是从“水”的基本性质发生的。纯粹的水，并不是完全由 H_2O 分子所组成，而常有一部分离解为正电荷的氢离子(H^+)与负电荷的羟离子(OH^-)。氢原子在水分子中本与氧原子结合，电荷亦平衡，解离后，将它的电子交给了氧原子，而自己则成为正电荷的离子(质子)，同时剩下的羟原子团(OH^-)，因失去一正电荷而变为负电荷离子，水分子解离后，电荷平衡状况如下图(第1图)。



第1图 水分子离解的示意图

实际上，氢离子(H^+)是与水分子互相结合(水解)而存在的，所以水的离解，应正确地写如下式。



即氢离子(H^+)因水解成为“水合氢离子” H_3O^+ 。同时羟离子(OH^-)，也和所有一切离子在水溶液中一样，也被水解，但原则上上述解离

平衡关系是不变的。

因此可以说：只要有水存在，一定有氢离子存在。

氢离子(H^+)与别种离子不同之处在于它解离时只是一个带正电荷的质子(指未水解时而言)并无电子外壳，而其它阳离子，如铝、钠等，则除正电荷的原子核外，常有电子外壳。

由于它的特殊性质，氢离子(H^+)决定所有含水液体的化学和物理性能，如氢离子(H^+)较羟离子(OH^-)多，则该液体呈酸味，并构成该液体侵蚀金属的原因，即决定该液体的侵蚀能力。又决定一系列的化学反应和生理反应(参看第三章)。氢离子(H^+)愈多，则“酸性”愈大，即“酸度”愈大。在含水液体中，氢离子(H^+)量决定它的酸度。因pH值(以下当详叙)代表氢离子(H^+)量，故亦表示该液体的酸度。

一般地，表示溶液浓度，用每公升溶液中所有溶质克分子数(或用每1000克溶剂中所有溶质的克分子数，称为重量克分子浓度)，同样地，氢离子(H^+)浓度也可用每公升溶液中的克分子数来表示。氢的原子量(以氧原子量=16为基数)为1.008，故1克分子浓度的氢离子(H^+)等于1公升溶液中有1.008克氢离子(H^+)。这时我们称：氢离子(H^+)容积克分子浓度 C_{H^+} 等于1 ($C_{H^+} = 1$)。另一方面，每克分子物质中有 6.023×10^{23} 个分子(或离子)(洛喜密脱数，Loschmidt)，因此，在容积克分子浓度等于1时，溶液1公升中有 6.023×10^{23} 个氢离子(H^+)。这些离子，如上所述，不是质子形态，而是以水合氢离子(H_3O^+)的形式存在着。

许多化学分解和几乎全部生理现象，都发生在很小的氢离子(H^+)浓度之时(10^{-3} 至 10^{-8} 克分子/升)。为了便于表示这种离子浓度，泽伦曾(Sørensen)氏在1909年就建议用负对数，以避免如上例，用负指数的麻烦写法，即使

$$pH = -\log C_{H^+} \quad (2)$$

因此，pH值越大，则其氢离子(H^+)浓度越小，酸度越小。酸

性液体的pH值較小。

在水的离解平衡中，应用“质量作用定律”則

$$K = \frac{C_{H^+} \times C_{OH^-}}{C_{H_2O}}, \quad (3)$$

式中，因水的存在量很大，它的浓度 C_{H_2O} 可視為不变的常数，因此得出

$$K_w = C_{H^+} \times C_{OH^-} \quad (3a)$$

K_w 称为“离子积数”，水在 $25^\circ C$ 时的离子积数为 1.0×10^{-14} (克分子/升)²，这个值随温度的升高而增加，在 $100^\circ C$ 为 65×10^{-14} ，在 $0^\circ C$ 为 0.114×10^{-14} 。因此在任何温度的羟离子 (OH^-) 浓度，都可由离子积数求出，只要知道氢离子 (H^+) 浓度。例如：在 $25^\circ C$ 时的氢离子 (H^+) 浓度已知为 10^{-4} 克分子/升，則羟离子 (OH^-) 浓度，必为 10^{-10} ，使其相乘积仍为 10^{-14} 。在第 2 图内用綫图表示氢离子 (H^+) 与羟离子 (OH^-) 浓度間的关系。由对角綫的任何一点，划一与 X 軸的平行綫，則其与左边纵标綫相交处表示氢离子 (H^+) 浓度，与右边纵标綫相交处，則表示羟离子 (OH^-) 浓度。X 軸上各点，則表示 pH 值。

如氢离子 (H^+) 浓度与羟离子 (OH^-) 浓度相等时 (在 $25^\circ C$ 等于 10^{-7} 克分子/升) 則認為溶液是“中性”。如 C_{H^+} 比 C_{OH^-} 大，則溶液为“酸性”，如 C_{H^+} 比 C_{OH^-} 小則溶液为“碱性”。今以 pOH 表示羟离子 (OH^-) 浓度的負对数，則

$$pOH = -\log C_{OH^-} \quad (4)$$

如 pH 較 pOH 大，則溶液为碱性，較 pOH 小則为酸性，即在 $25^\circ C$

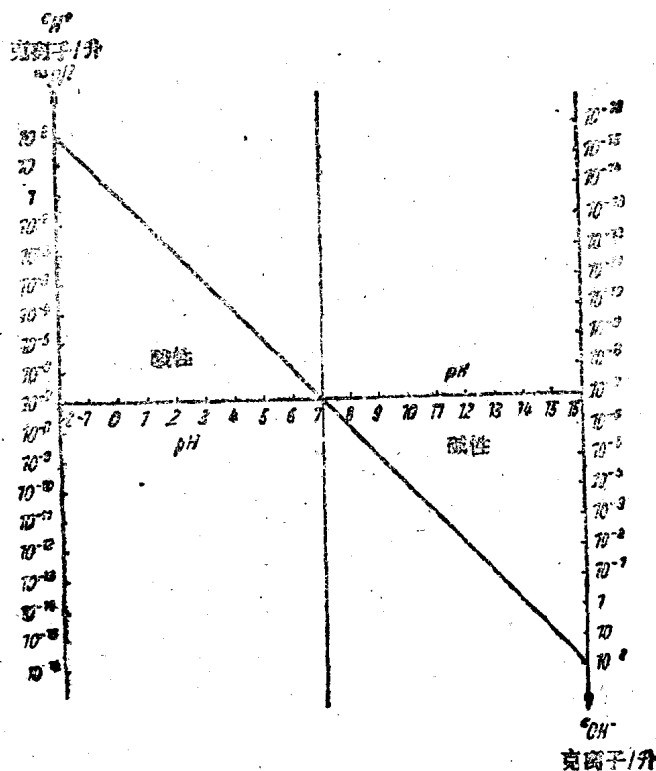
$$14 = pH + pOH$$

在任何温度

$$-\log K_w = pH + pOH \quad (5)$$

因此，pOH 不必另行測定，在上式中，可由 pH 及 K_w 求出，可知 pH 值能表示溶液为中性、酸性、碱性，或酸度之大 (pH 小) 与小

(pH大)。

第2图 氢离子(H^+)、羟离子(OH^-)及pH值之关系

横座标线 pH值

纵座标线 左: 氢离子(H^+)浓度, 右: 羟离子(OH^-)浓度

pH值为氢离子(H^+)浓度之负对数, 已如上述, 而在强酸其分子完全离解为离子, 例如盐酸离解为



则在0.1克分子浓度盐酸溶液, 其pH值应为 $pH = -\log 0.1 = 1.00$ (完全解离时应有0.1克分子 H_3O^+)。但用后述的方法测定时pH值较此稍大, 即测出之氢离子浓度比分析浓度稍小。考其原因, 这并不由于“不完全离解”所致 (以前曾经这样解释过); 而实际上

在每升0.1克分子浓度溶液中有

$$0.1 \times 6.023 \times 10^{23} = 6.023 \times 10^{22} \text{ 个氢离子}$$

但由于氢离子与氯离子(一般的說: 阳离子与阴离子)間, 有电气引力, 不能发挥其充分效用。即是說: 由于电气引力, 实际有效浓度即“活度”降低了。通常的測定方法, 測出的是, 离子的有效浓度即“活度”, 而不是每升实存的离子数。这个“活度”对于化学家, 生物学家才有意义。分析浓度, 可用分析或滴定法求得。“活度”用符号 a 表示, pH值实际上是

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

在稀溶液中, 氢离子与氯离子間距离較大, 引力的影响甚小, 这时分析浓度等于“活度”, pH值的分歧便归于消失。但引力发生在溶液中所有离子之間。如稀盐溶液內有其它离子, 如溶存有硫酸鈉(Na_2SO_4)时, 則測出之氢离子活度, 比它的分析浓度要小一些(虽 H^+ 与 Cl^- 之間, 因溶液甚稀, 引力甚小), 因此, 活度与浓度之差, 視溶液的“离子总浓度”而异, 与它成正比。弱酸性溶液中, 如溶存有大量盐类, 則測得之pH值, 远較与其分析浓度相当的pH值大。例如0.001克分子盐酸溶液的pH值为3.9(这时引力影响甚小), 若加入1克分子硫酸鈉, 則pH值上升为3.7。即是說, 氢离子有效浓度由0.001降为0.0002。

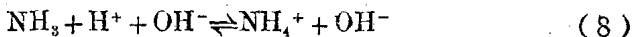
由此可見, 用称量或滴定法求得之分析浓度, 与“活度”应分別看待, 一切pH測定法所測定者, 为其“活度”, 即其“有效浓度”。

在純水中, 加入酸类, 則其氢离子浓度超过 10^{-7} 。酸类是能供給氢离子者, 例如硝酸在溶液中离解为

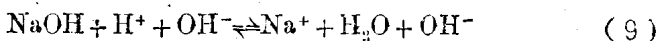


因之氢离子增加了。凡能增加氢离子的物質称之为“酸”。

如加入另一种物質, 能吸收氢离子者(称之曰碱)則增加了羟离子, 溶液变为碱性, 例如



或

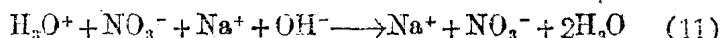


也可看作碱直接离解, 为



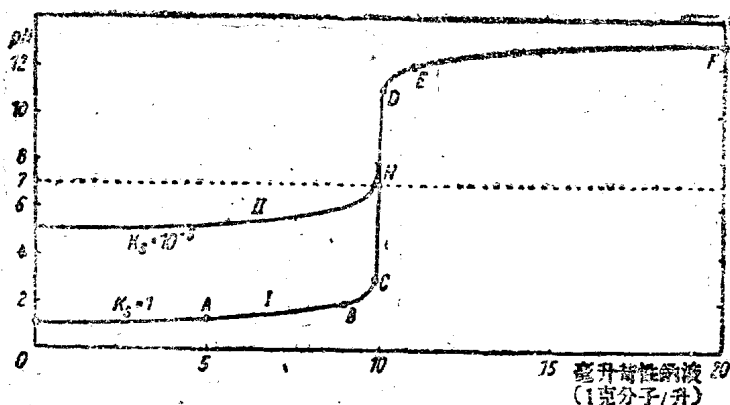
这个过程, 是在水的存在下进行的。在酸性溶液中, 加

入碱，则增加的氢离子与增加的羟离子化合为水，



此时，如酸中之氢离子数与碱中之羟离子数相等，即互为“当量”时，则两种离子数均不增加，溶液中所含氢离子与羟离子数与纯水同。即 $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$ ，此时称之为“完全中和”。

利用中和过程，可以测定酸碱之含量。例如在欲测定酸含量的溶液中，逐步加入一定量（例如由滴管滴入）一定浓度的碱使其完全中和。中和点用某种染料（即指示剂如甲基橙）测知，这种染料在中和点突然变色（甲基橙由红变黄）。由达到中和点所用的碱液容量（毫升数），可测知试液的酸含量，因酸量与碱量互为“当量”。在中和过程中，pH 值的变化是颇为特殊的。兹以第 3 图表示之。在 1/10 克分子浓度的 100 毫升盐酸内，加入 5 毫升 1 克分子浓度的苛



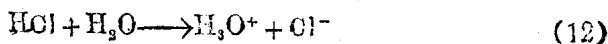
第 3 图 用苛性钠滴定酸溶液时 pH 值之变化

- 横轴 所加苛性钠溶液 (1 克分子/升) 的毫升数
 纵轴 pH 值
 第 1 曲线 强酸之滴定 [例如将 100 毫升的 (1/10 克分子/升浓度) 盐酸以苛性钠溶液 (1 克分子/升) 滴定]
 第 2 曲线 弱酸之滴定 [例如将 100 毫升的醋酸 (1/10 克分子/升) 以苛性钠 (1 克分子/升) 滴定]

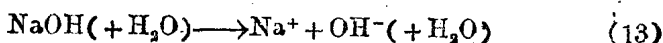
性鈉溶液, pH 值由 1 升到 1.3, 因为一半的酸已被中和, 溶液中只有 0.05 克分子浓度的盐酸, 而 $-\log 0.05 = 1.3$ (第 1 曲线 A 点), 再加 4 毫升苛性碱液, 则未中和的酸液只剩 10 毫升, pH 值上升为 2 (第 1 曲线 B 点)。再加 0.9 毫升碱液, 则残存的未中和的盐酸只有 1 毫升, pH 值上升为 3 (第 1 曲线 C 点)。再加 0.1 毫升碱液, 则盐酸被完全中和, pH 上升为 7, 与纯水相同 (N 点)。再加 1/10 毫升碱液, 则溶液含有克分子/1000 的过剩 NaOH, 即 $pOH = 3$, 即 pH 上升为 11 ($14 - 3 = 11$, D 点)。再加 0.9 毫升碱液则溶液内含有 1/100 克分子的过剩 NaOH, pH 值上升为 12 (E 点)。再加 9 毫升碱液, 则溶液内含 NaOH 1/10 克分子, pH 值上升为 13 (F 点)。

研究上述曲线, 可知在中和点附近, pH 值的变化最大, 在其前后均较小。因此, 如用另一方法, 能测定中和时的 pH 值, 则可从它的变化最大处来决定中和点。以后还要谈到的电极测定器中电位 E, 与 pH 值成正比, 即 $E = N_f \cdot pH$, 其中 N_f 为某常数。因之, 测定电位变动最大之处, 即可决定中和点; 这就是“酸碱电位滴定”的原理, pH 测定亦根据此理。

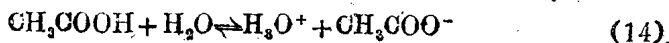
迄今为止, 均假定酸碱在水中完全离解, 例如:



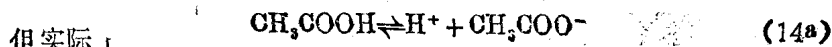
或



但在通常的浓度领域中 ($1 \sim 0.001$ 克分子浓度), 并不是一切酸和碱都是这样。无机强酸和强碱, 特别是它的盐类是能完全离解的, 这种物质称之为“强电解质”。但某些在有机化学上和生物化学上很重要的有机酸和碱, 则只有一部分离解, 这种物质称之为“弱电解质”。这时, 未离解的部分与离子间成立平衡关系。例如在醋酸,



简写为



但实际上

有时未离解的部分较多，有时离子较多，但根据质量平衡率，离子浓度的相乘积，除以未离解物质的浓度，应为一个常数（离解平衡常数）：

$$K_a = \frac{C_{AZ^-} \times C_{H^+}}{C_{HAZ}} \quad (15)$$

式中： C_{AZ^-} ——醋酸离子浓度〔克分子/升〕

C_{H^+} ——氢离子浓度〔克分子/升〕

C_{HAZ} ——未离解的醋酸浓度〔克分子/升〕

在质量平衡率中应该用“活度”代表“浓度”。但在弱电解质，离子浓度小，引力小，活度与浓度的差别不大，即可以用浓度代替活度。

由上列离解平衡常数的公式，我们可以从K值计算弱酸或弱碱的pH值，反之若我们测得pH值则可由此式计算常数。今假定醋酸的 K_a 为0.0000186克分子/升，醋酸浓度为0.02克分子浓度，则因离解阳离子 C_{H^+} 与阴离子 C_{AZ^-} 浓度相等，可以认为 $C_{H^+} = C_{AZ^-}$ 。原浓度($C = 0.02$ 克分子)的醋酸，一部分离解为离子而降低其浓度为 $C - C_{H^+}$ ，即 $C_{HAZ} = C - C_{H^+}$ ，将以上各值代入(15)式，得

$$K_a = \frac{C_{H^+}^2}{C - C_{H^+}} \quad (16)$$

式中未知数仅有氢离子浓度 C_{H^+} 。将此方程式解出，

$$\begin{aligned} C_{H^+}^2 + K_a \cdot C_{H^+} - K_a \cdot C &= 0, \\ C_{H^+} &= \frac{1}{2} [-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot C}] \end{aligned} \quad (17)$$

代入醋酸的实际数值，则得

$$C_{H^+} = \frac{1}{2} [-1.86 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{1.86 \cdot 10^{-5} (1.86 \cdot 10^{-5} + 4 \cdot 0.02)}];$$

$$C_{H^+} = \frac{1}{2} [-1.86 \cdot 10^{-5} \pm 1.22 \cdot 10^{-2}]$$

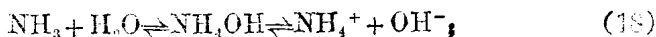
舍弃上解中的负值(因无物理意义)，则得

$$C_{H^+} \approx 6.09 \cdot 10^{-3}$$

可见，由于不完全离解，氢离子浓度只有酸浓度0.02的约1/30(pH ≈ 3.22)。

反是，如我們另行測定了pH值，当然可由(16)式求出常数〔先由 $\text{pH} = -\log C_{\text{H}^+}$ ，算出 C_{H^+} ，再将此值代入(16)式〕。

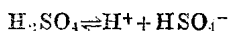
以上研究，对于弱碱，亦完全适用，例如氨水或氯化铵：



$$K_b = \frac{C_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{NH}_4\text{OH}}} \quad (19)$$

K_b 为碱的离解平衡常数，又可简称为“碱常数”， K_a 则可简称为“酸常数”。

在多元酸，其第二、三个氢原子，即是强酸，也离解得很少，例如硫酸的第一氢原子能完全解离如下式



即反应趋向离子方向；而第二氢原子，则在



平衡趋向 HSO_4^- 方向，因 SO_4^{--} 之双阴电荷与 H^+ 结合得较紧密。同样地情况也适合于磷酸，第二氢原子离解度已很小，第三氢原子离解更少， H_2PO_4^- 离子是弱酸性， HPO_4^{--} 离子则酸性更弱。

在本书附录第1表中，给出了一些酸、碱的离解常数。在不完全解离的酸、碱，我們应将“总酸(碱)浓度”与“游离酸(碱)浓度”分别出来。又称曰总酸度(总碱度)与游离酸度(游离碱度)或实效酸度(碱度)。pH值仅代表游离酸度。离解度愈小则两种酸度之差别愈大。例如含4%醋酸的发酵醋酸液的总酸度为0.67当量/升，而游离酸度即氢离子浓度仅为 7.6×10^{-4} 当量/升，从而pH值为3.1。牛乳的总酸度为0.22当量/升(这是弱酸)，而游离酸度仅 2.4×10^{-3} 当量/升，从而pH值为6.6。

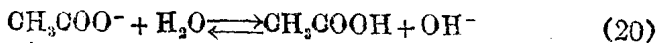
弱酸和弱碱的不完全离解，还影响到其盐类的游离酸度或碱度。我們將强酸与强碱的当量混合时， H^+ 与 OH^- 离子量相等，结果其酸度与純水相同。即 $C_{\text{H}^+} = 10^{-7}$ (25°C)，pH值=7。但如在弱酸(如醋酸)内加入当量的强碱，则由于弱酸的不完全解离，氢离子浓度较羟离子浓度小，结果所得盐类溶液呈现碱性，其pH值

大于7；例如：1克分子浓度的醋酸鈉溶液的pH值約等于9。反之，强酸与弱碱所生成之盐类（例如氯化铵 NH_4Cl ）；則其pH值小于7，溶液呈现酸性，因此时羟离子浓度較氢离子浓度小。因此用弱酸滴定强碱时，虽仍是中和点附近，pH值变动最大，但中和点的pH值在7的上边即在碱的区域内（第3图第二曲线）。酸的离解常数愈小，則中和点愈进入碱区，同时在中和点的pH值变动也愈小。离解常数小于 10^{-7} 克分子/升时，則中和点的pH值变动这样小，至不能識別中和点。反之，用强酸滴定弱碱（氨水，苯胺）时，則中和点的pH值在7以下，也在中和点呈现最大的pH值变动（对于加入酸每1毫升而言）。在以强碱滴定弱酸时，应选用这样的指示剂，在pH值7以上的碱区中变色者（例如酚酞，pH=9时无色，pH=10时紅色），在以强酸滴定弱碱时，則应选用在pH值7以下的酸区中变色的指示剂（例如甲基黄，pH=2时黄色，pH=3.5时紅色）。无论酸碱的强弱，在中和点附近，呈现最大的pH变动（但 K_a 或 K_b 須大于 10^{-7} ）由电位測定，便可决定中和点的位置。

将弱酸的盐类，如醋酸鈉，溶化水中，則离解为 Na^+ 与 CH_3COO^- 。醋酸离子与水中之氢离子給合，形成醋酸，减少了氢离子，余下了羟离子，溶液变碱性，如下式：



或



我們称上述现象为“水解”，这是弱酸与强碱的盐类溶液有碱性，而弱碱与强酸的盐类溶液有酸性的原因之一，水解亦有平衡关系，以 K_b 表示水解常数，則

$$K_b = \frac{C_{\text{HAZ}} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{AZ}^-}} \quad (21)$$

式中： C_{HAZ} ——醋酸浓度

C_{AZ^-} ——醋酸离子浓度

此时，生成的醋酸与羟离子同量；因此 $C_{\text{HAZ}} = C_{\text{OH}^-}$ ，又 $K_w = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}$ ，今假定弱酸盐浓度为 C ， K_a 为弱酸之离解常数，则得

$$C_{\text{H}^+} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{C}} \quad (22)$$

将上式对数化，在 25°C 时 ($K_w = 10^{-14}$)，得

$$\text{pH} = 7 - 1/2 \log K_a + 1/2 \log C \quad (23)$$

可将 $-\log K_a$ 写作 $\text{p}K_a$ ， $-\log C$ 写作 $\text{P}c$ ，

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{p}K_a - 1/2 \text{P}c \quad (24)$$

例如，某种 0.01 克分子浓度的 钠盐溶液，其酸的离解常数为 $K = 10^{-6}$ 时，则其 pH 值，

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \cdot 6 - 1/2 \cdot 2 = 9$$

由此可见：盐溶液的浓度愈大，则 pH 值愈大，愈趋于碱性。

同样地可以计算弱碱强酸盐的 pH 值。（盐浓度为 C ，离解常数为 K_b ）：

$$\text{pH} = 7 - 1/2 \text{p}K_b + 1/2 \text{P}c \quad (25)$$

例如，0.01 克分子浓度盐类，其碱的离解常数为 10^{-4} 时：

$$\text{pH} = 7 - 1/2 \cdot 4 + 1/2 \cdot 2 = 6$$

由以上研究，可知盐类的 pH 值，视其生成酸类（或碱类）之强弱与其水解程度而异。如公式 (21) 所示，测定盐类之 pH 值，则可算出其水解常数 K_b ，因 $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ ，且可认为 $C_{\text{AZ}^-} = C - C_{\text{OH}^-}$ ，即

$$K_b = \frac{C_{\text{OH}^-}^2}{(C - C_{\text{OH}^-})} \quad (26)$$

而式中之 C_{OH^-} 可由 pH 值简单算出。又因水解常数为水的离解常数与酸常数 K_a 之比，即

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} \quad (27)$$

因此，测定某弱酸盐类浓度之 pH 值，又可算出该弱酸之离解

常数 K_s 。同样地计算，可应用于弱碱-强酸盐类。如在上述盐类溶液内，加入弱酸时，关系亦同，但此时未离解酸的浓度不变，与氢离子浓度相等。由离解常数 K_s 的定义，应有下列关系（从15式对数化导出）：

$$\text{pH} = \text{p}K_s - \log \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}}} \quad (28)$$

在这种溶液内加入少量的酸，则弱酸的离解因此变慢，氢离子减少，恰好抵消了新加的氢离子，使 pH 值前后无变化，反之若加入少量的碱，则平衡趋向离解方向，氢离子增加，中和了新加碱的影响。pH 值仍无变化。这种溶液（由弱酸或弱碱及它的盐类组成）这样能防止或缓冲 pH 值的突然变化。

这种“缓冲液”，在 pH 测定工艺中甚为重要。因为它对于少量的酸、碱的加入（如从空气中的碳酸进入酸，从玻璃容器中也进入碱）或用水稀释时非常稳定，在调制标准 pH 值溶液或比较溶液时在各方面被广泛应用。

在本书附录第 2 表中列出了某些缓冲液的 pH 值，特别是在用玻璃电极（后详）时所需要的。在碱区中，多价酸的中性盐（如 Na_2CO_3 、 Na_3PO_4 ）等也用作缓冲剂，因多负电荷阴离子（ CO_3^{--} 或 PO_4^{---} ）与水中的氢离子形成平衡。

缓冲液内的含酸量与含盐量相等时，pH 值最为稳定（最大的“缓冲能”或“缓冲容量”），这时 pH 值等于离解常数的负对数（参看第 28 式）。

缓冲容量由下列方法测定：测定加入强碱的 1/1000 克分子浓度足使缓冲液的 pH 值发生误差 1 个单位（例如由 6 到 7）。

许多生物液（例如血）也有缓冲作用，这种液体的 pH 值，虽发生微小变动，已使生物器官经受巨大影响。总之，pH 值是，任何水溶液中的氢离子活性浓度的标尺，即

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$