

高等医药院校教材《基础化学》

学 习 指 导

主 编 何跃武 曾小玲
主 审 任 岱

湖南医科大学无机·分析化学教研室

前 言

为了配合高等医药院校《基础化学》的教学,帮助学生掌握基础化学的学习方法,提高自学能力和解题能力,我们根据教学大纲,结合自己的教学经验,编写了《基础化学学习指导》。本书依据卫生部规划教材第四版《基础化学》的内容、章节顺序、符号、单位等进行编写,可供使用该教材的师生参考,也可供学习无机化学和医用基础化学的各专业学生参阅。

为了帮助学生把握各章内容和重点,每章均有“本章要求”和“基本概念与重要公式”,予以提示和总结。各章的“例题解析”,力求详细、准确,以帮助学生理解重点、难点,使其能举一反三,触类旁通。各章所附自测题,题型齐全,备有答案,旨在使学生开扩眼界,自查自测。书内还附有阶段测试卷和期末考试模拟试卷,供学生综合练习之用。

参加本书编写工作的有(以编写章节为序):王一凡(第二章、第六章)、罗冰(第三章)、曾小玲(第四章、第十三章)、周明达(第五章)、何跃武(第七章、第八章)、任岱(第九章、第十章)、李劲(第十一章)、文莉(第十二章)。

我们希望本书能符合高等医学教育改革的要求,适应教学实际的需要,成为学生学习基础化学的有用工具,但不妥之处恐仍难免,故恳请使用者提出宝贵意见,以便今后进行修改,使之日臻完善。

编者

1997年6月

目 录

第二章 稀溶液通性·····	王一凡(1)
第三章 电解质溶液·····	罗 冰(6)
第四章 缓冲溶液 ·····	曾小玲(11)
第五章 酸碱滴定法 ·····	周明达(15)
第六章 化学反应的能量变化、方向和限度·····	王一凡(21)
第七章 化学反应速率 ·····	何跃武(27)
阶段水平测试题	
第八章 氧化还原与电极电势 ·····	何跃武(35)
第九章 原子结构与元素周期律 ·····	任 岱(41)
第十章 共价键与分子间力 ·····	任 岱(46)
第十一章 配位化合物 ·····	李 劲(51)
第十二章 可见—紫外分光光度法 ·····	文 莉(59)
第十三章 胶体溶液 ·····	曾小玲(62)
期末考试模拟试卷 A	
期末考试模拟试卷 B	

第二章 稀溶液通性

一、学习要求:

1. 掌握医学上常用溶液组成量度(即浓度)的表示方法和计算。
2. 熟悉稀溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低的原因和计算公式。
3. 掌握溶液渗透压的概念和计算及其在医学上的意义。

二、基本概念和重要公式:

物质的量 n 物质的量浓度 $c_B = n_B/V$

摩尔分数 x 质量摩尔浓度 $m_B = n_B/w_A$

纯溶剂的蒸气压 P° 溶液的蒸气压 P 、沸点 T_b 、凝固点 T_f
渗透现象 渗透压 Π 渗透浓度 c_{os} 及其单位 ($\text{Osmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

医学上的等渗溶液、低渗溶液和高渗溶液 晶体渗透压与胶体渗透压

稀溶液的蒸气压下降 $\Delta P = K_m m_{os}$ 稀溶液的沸点升高 $\Delta T_b = K_b m_{os}$

溶液的凝固点降低 $\Delta T_f = K_f m_{os}$ 稀溶液的渗透压 $\Pi = m_{os} RT$

对于稀水溶液而言 $c_{os} \approx m_{os}$

三、例题解析

[例1] 将 10g NaOH、CaCl₂ 或 Na₂CO₃ 分别溶于水中,然后均配制成 500ml 溶液,求溶液的物质的量浓度 $c(\text{NaOH})$ 、 $c(\frac{1}{2} \text{CaCl}_2)$ 及 $c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3)$ 。

解: 根据物质的基本单元,求出不同基本单元的摩尔质量,进而求出各基本单元的摩尔数和物质的量的浓度。故查相对原子量表,可知:

NaOH 的摩尔质量为 $40\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\frac{1}{2} \text{CaCl}_2$ 的摩尔质量为 $55.5\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 的摩尔质量为 $53\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。则:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{10 \times 1000}{40 \times 500} = 0.50(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$c(\frac{1}{2} \text{CaCl}_2) = \frac{10 \times 1000}{55.5 \times 500} = 0.36(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{10 \times 1000}{53 \times 500} = 0.38(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

[例2] 溶解 3.24g 硫于 40.0g 苯中,苯的凝固点降低 1.62°C ,求此溶液中硫分子中由几个硫原子组成。

解: 由苯的凝固点降低计算公式,可求出该苯溶液的渗透浓度,再由单原子硫在苯溶液中原始浓度,可比较出硫分子的实际组成。查表可知苯溶剂的凝固点降低常数为 $K_f = 5.12(\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$; S 的相对原子量为 32,故

$$\because \Delta T_f = K_f \cdot m_{os} \text{ 故 } m_{os} = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{1.62}{5.12} = 0.316(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$\text{又} \because \text{单原子分子硫在苯中的原始浓度为 } m_o = \frac{3.24 \times 1000}{32 \times 40.0} = 2.53(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$\therefore \text{硫分子的实际组成由 } n = m_o / m_{os} = 2.53 / 0.316 = 8.00 \text{ 即八个硫原子组成 } S_8。$$

[例3] 测得泪水的凝固点为 -0.52°C ,求泪水的渗透浓度 ($\text{mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 及 37°C 的渗透

压。

解：由凝固点降低计算公式，可求得出水（即水溶液）的渗透浓度，进而由泪水的渗透浓度可最终求出泪水的渗透压。

$$\because \Delta T_f = K_f c_{os} \quad \therefore c_{os} = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.52}{1.86} = 0.28 (\text{Osmol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{又因为 } \Pi = c_{os} \cdot RT \quad \therefore \Pi = 0.28 \times 8.314 \times 310 = 7.2 \times 10^2 (\text{kPa})$$

[例4] 人体的血液渗透压在 37℃ 时为 778 kPa，今需要配制与人体血液渗透压相等的葡萄糖—盐水溶液供病员静脉注射。若上述 500 ml 葡萄糖—盐水溶液含 11 g 葡萄糖，问其中含食盐多少克？

解：此题的关键在于准确理解渗透浓度的定义。

$$\because \Pi = c_{os} RT \quad \therefore \text{上述葡萄糖—盐水溶液的渗透浓度为}$$

$$c_{os} = \Pi / RT = 778 / (8.314 \times 310) = 0.302 (\text{Osmol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$\therefore$ 设上述混合液中含食盐 x 克，则

$$\frac{11 \times 1000}{M_{\text{葡}} \times 500} + 2 \times \frac{x \times 1000}{500 \times M_{\text{NaCl}}} = 0.302 (\text{Osmol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{已知 } M_{\text{葡萄糖}} = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_{\text{NaCl}} = 58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \frac{11 \times 1000}{180 \times 500} + \frac{2000}{58.5 \times 500} x = 0.302 \quad x = 2.7 (\text{g})$$

四、自测题：

(一) 是非题：(用“√”、“×”分别代表对、错填入括号中)

1. 在同样条件下淡水比海水蒸发快。 (✓)
2. 3.42 克蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)溶于 100 克水中，此溶液的质量摩尔浓度为 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。 (×)
3. 海水中含盐量较高，故海上的浮冰含盐量也同样高。 (×)
4. 对于非电解质溶液，其渗透浓度等于物质的量浓度。 (✓)
5. 渗透浓度为 $50 \text{ mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液产生的渗透压与 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液产生的渗透压相等。 (×)
6. 从 100 ml $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中取出 10 ml 溶液，则取出的 10 ml H_2SO_4 溶液的浓度是 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 (✓)
7. 若将临床上使用的两种或两种以上的等渗溶液以任意体积混合，所得混合溶液仍是等渗溶液。 (✓)
8. 正常沸点是指液体的蒸气压正好等于外压时对应的温度。 (×)
9. 血浆中所含小分子和小离子的质量低于胶体物质的质量，所以由小分子和小离子所产生的晶体渗透压比胶体渗透压小。 (×)
10. 摩尔的定义是一系统的物质的量，该系统所包含的微粒数与 $0.012 \text{ kg } ^{12}\text{C}$ 的原子数目相等。 (×)

(二) 填空题：

1. 某物质含有的分子数目与 0.06 kg 碳-12 中含有的原子数相等，那么该物质所含分子的物质的量 n 为 5 mol。
2. 配制 500 ml $c(\text{NaHCO}_3) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液，需要用固体 NaHCO_3 的质量是 4.2 g。
3. 难挥发物质的水溶液在不断沸腾时，其沸点应随沸腾时间增长而 升高。

4. 将糖水溶液的温度降至比 0°C 稍低, 开始析出的固体是 冰; 当温度继续降到一定程度后, 析出的固体是 冰和糖结晶

5. 今欲较精确地测定某蛋白质的相对分子质量, 相对而言最合适的测定方法是 凝胶过滤层析法

6. 渗透现象产生的必备条件是 半透膜 和 溶液浓度不同; 水的渗透方向为 从稀溶液到浓溶液

7. 将红血球放入 $5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 的溶液中, 红血球会发生 溶血 现象; $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液比 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液的渗透压 大; 临床上规定渗透浓度为 280~320 的溶液为等渗溶液。

8. 生理盐水的质量摩尔浓度为 $0.05\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其物质的量浓度为 $0.154\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 其渗透浓度为 $308\text{mOsmol}\cdot\text{L}^{-1}$

9. 体液中的渗透活性物质是指 电解质 等具有渗透效应的物质。

10. 某病人每天需补充 136mmolNa^{+} , 若用每支 (20ml) 含谷氨酸钠 ($\text{NaC}_5\text{H}_8\text{NO}_4$, $M_r = 169$) 5.75g 的针剂添加于 $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液中, 每天需给该病员注射 4 支谷氨酸钠针剂。

(三) 选择题(8、9、10 题为多选题)

1. 人体血液中平均每 100ml 中含 19mgK^{+} , 则血液中 K^{+} 的浓度为 (C) $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

A. 0.49 B. 4.9 C. 4.9×10^{-3} D. 4.9×10^{-4}

2. 37°C 时血液的渗透压为 770KPa , 由此计算出与血液具有同样渗透压的葡萄糖静脉注射液的浓度为 (B) $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

A. 0.15 B. 0.30 C. 1.5×10^{-4} D. 3.0×10^{-4}

3. 现有 400ml 质量浓度为 $11.2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$ 溶液, 其渗透浓度是 (D)。

A. $40\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ B. $50\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ C. $80\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ D. $200\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

4. 向 100ml $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中加入 100ml $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液, 形成的混合溶液中 NO_3^{-} 的浓度是 (A)。

A. $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ B. $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ C. $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ D. $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

5. 能使红细胞发生皱缩现象的溶液是 (C)。

A. $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液 B. $12.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaHCO_3 溶液
C. $112\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$ 溶液 D. 生理盐水和等体积的水的混合液

6. 对细胞外液和细胞内液间水分子转移起主要作用的是 (B)。

A. 胶体渗透压 B. 晶体渗透压 C. 血压 D. 蒸汽压

7. $0.500\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 弱酸 HA 的水溶液, 其凝固点为 -1.04°C , 该酸的离解度是 (B)。

A. 23.6% B. 11.8% C. 5.9% D. 50%

8. 下列因素中, 与非电解质稀溶液的渗透压有关的是 (B、C、D)。

A. 溶质的本性 B. 溶液的浓度
C. 溶液的温度 D. 单位体积溶液中溶质的质点数

9. 与 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_3PO_4 溶液具有相同渗透浓度的溶液是 (AB)。

A. $10\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ K_3PO_4 溶液 B. $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液
C. $10\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ KNO_3 溶液 D. $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 溶液

10. 与血浆比较, 下列溶液中属于等渗溶液的是 (C、D)。

A. $100\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液 B. $90\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液 C. $9\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液

D. $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖与生理盐水以任意体积比混合所得溶液

(四) 计算题:

1. 2.45 克蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)溶于 100 克水中,设溶液比重为 1.010,求:(A)此溶液的质量摩尔浓度;(B)此溶液的物质的量浓度?

2. 为配制 $1.000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸水溶液 600ml,需要质量分数为 0.365,比重 1.200 的浓盐酸多少毫升?

3. 汽车散热器中使用的防冻液是乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)溶解于水的溶液,至 -30°C 尚不结冰。为配制这种防冻液 20 升,约需乙二醇多少升? 已知水的凝固点下降常数为 $1.86(\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$,在所配制的防冻液温度下,若乙二醇的密度为 $1.11\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$,水的密度为 $1.00\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 。假定乙二醇和水混合后溶液的体积等于混合前两溶液体积之和。

4. 转化酶对蔗糖作用,使蔗糖的 20% 被加水分解时,这个溶液的渗透压是开始时的渗透压的多少倍? 由转化酶产生的渗透压可忽略不计。

5. 对于某种糖类的碳、氢进行元素分析的质量分数结果为:碳 40.0%,氢 6.72%。这种糖 5.0 克溶于 1 升水中所成溶液的渗透压,在 27°C 下为 67.98kPa。求此糖的组成式(实验式)和正确的相对分子质量。

(五) 自测题参考答案

(一) 是非题:1. $\checkmark$ 2. $\times$ 3. $\times$ 4. $\checkmark$ 5. $\times$ 6. $\times$ 7. $\checkmark$ 8. $\times$ 9. $\times$ 10. $\times$

(二) 填空题:

1. 5mol

2. 4.2g

3. 升高

4. 冰;糖冰混晶

5. 渗透压法

6. 存在半透膜;膜两侧的渗透浓度不同;从稀溶液向浓溶液渗透或从纯溶剂向溶液渗透

7. 溶血;高;280—320mOsmol $\cdot\text{L}^{-1}$

8. $0.155\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$; $0.154\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $308\text{mOsmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

9. 电解质(如 NaCl、KCl、 NaHCO_3 等)、小分子物质(如葡萄糖、尿素、氨基酸等)和高分子物质(如蛋白质、糖类、脂质等)。

10. 4 支

(三) 选择题:1. C;

2. B;

3. D;

4. A;

5. C;

6. B;

7. B;

8. B、C、D;

9. A、B;

10. C、D。

(四) 计算题:

1. 解: (A) $\because \text{Mr}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$

$$\therefore m = \frac{2.45}{342} \times \frac{1000}{100} = 7.16 \times 10^{-2}(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$$

$$(B) \because \text{质量分数} = \frac{2.45}{100 + 2.45} = 0.0239$$

$$\therefore \text{物质的量浓度 } c = \frac{0.0239 \times 1.010}{342} \times 1000 = 7.06 \times 10^{-2}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

2. 解: 设所需浓盐酸的体积为 x 毫升,则根据稀释公式 $c_1V_1 = c_2V_2$ 有:

$$\frac{0.365}{36.5} \times 1.200 \times 1000x = 1.000 \times 600$$

$$\therefore x = \frac{1.000 \times 600}{0.012 \times 1000} = 50.0(\text{ml})$$

3. 解: $\because$ 无论温度怎么变化,浓度是不变的。 $\therefore$ 混合后溶液的浓度取决于凝固点降低公式,

$$\text{即 } \Delta T_f = K_f \cdot m \quad \therefore m = \frac{30}{1.86} = 16.1(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$$

设所需乙二醇的体积为 V 升, 已知乙二醇($C_2H_6O_2$) $M_r = 62.0(g \cdot mol^{-1})$ 则,

所需乙二醇的质量为 $1.11 \times 10^3 V$ (克), 摩尔数为 $\frac{1.11 \times 10^3 V}{62.0}$;

又 $\because$ 水的体积为 $(20 - V)$ 升, $\therefore$ 水的质量为 $1.00 \times (20 - V)$ 千克。

$$\therefore \frac{1.11 \times 10^3 V / 62.0}{1.00 \times (20 - V)} = 16.1$$

则 $V = 9.47L$

4. 解: 蔗糖水解时, 1 摩尔蔗糖可分解为葡萄糖和果糖各 1 摩尔。若开始时有 n 摩尔蔗糖, 加水分解 20% 时, 溶质粒子的总量为 $0.80n + 2 \times 0.2n = 1.2n$ 摩尔, 又 $\because$ 渗透压决定于溶液的渗透浓度, $\therefore$ 渗透压为开始时的 1.2 倍。

5. 解: $\because$ 是糖类, 即碳水化合物, 故仅由 C、H、O 三种元素组成,

故 O 的质量分数为

$$100\% - (40.0 + 6.72)\% = 53.28\%$$

$\therefore$ 三种元素的原子数之比为

$$\frac{40.0}{12} : \frac{6.72}{1} : \frac{53.28}{16} = 1 : 2 : 1$$

$\therefore$ 此糖的组成式为 CH_2O , 又根据渗透压计算公式, 可测相对分子质量, 即

$$[\pi] = cRT \text{ 即 } 67.98 = \frac{5.0}{M_r} \times 8.314 \times 300 \quad M_r = 183(g \cdot mol^{-1}) \text{ 实验值}$$

$\therefore M_r = 183, (CH_2O)_n = 183, CH_2O = 30 \therefore n = 6$, 分子式为 $C_6H_{12}O_6$ 。

$\therefore$ 正确的相对分子质量为 180.0。

第三章 电解质溶液

一、学习要求:

1、了解强电解质溶液理论的要点及强电解质的表观电离度、活度、活度因子和离子强度的概念;2、掌握酸碱质子理论中酸碱的定义和酸碱反应的实质,熟悉酸碱的相对强弱,了解酸碱质子理论;3、掌握一元酸碱和熟悉多元酸碱溶液中 pH 值的最简计算式及使用条件;4、掌握弱酸弱碱的质子转移平衡式及 K_a 、 K_b ,掌握共轭酸碱对的 K_a 与 K_b 的关系,了解多元弱酸或多元弱碱的离解特点;5、掌握难溶电解质的溶解平衡及 K_{sp} 表达式,熟悉溶度积与溶解度的关系,掌握溶度积规则。能应用溶度积规则判别沉淀生成,溶解及沉淀先后顺序;6、掌握同离子效应及有关计算,熟悉盐效应。

二、基本概念和重要公式:

强电解质溶液理论;酸碱质子理论;质子转移平衡及弱酸弱碱的平衡常数;溶度积;同离子效应及盐效应。

一元弱酸水溶液中 $[H^+]$ 的计算:

$$\text{近似式: } [H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_A}}{2}$$

简化式: $[H^+] = \sqrt{K_a c_A}$ (当 $c_A/K_a \geq 500$ 或 $\alpha < 5\%$)

多元弱酸水溶液 $[H^+]$ 的计算:

简化式: $[H^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot c_A}$ (当 $K_{a1}/K_{a2} \geq 10^2$, $c_A/K_{a1} \geq 500$)

两性物质水溶液 $[H^+]$ 的计算:

简化式 $[H^+] = \sqrt{K_a \cdot K'_a}$ (当 $cK_a > 20K_w$, $c > 20K'_a$)

例如: NH_4Ac 的 $K_a = K_a(NH_4^+)$ $K'_a = K_a(HAc)$

HCO_3^- 的 $K_a = K_{a2}$ $K'_a = K_{a1}$

共轭酸碱对 K_a 与 K_b 的关系: $K_a \cdot K_b = K_w$

微溶电解质 A_mB_n : $K_{sp} = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$

K_{sp} 与溶解度 S 的换算式为(对 A_mB_n 型): $K_{sp} = m^m \cdot n^n \cdot s^{m+n}$

溶度积规则: $IP = K_{sp}$, 饱和溶液; $IP > K_{sp}$, 沉淀生成; $IP < K_{sp}$, 溶液未饱和或沉淀溶解。

三、例题解析:

[例 1] 在 $100\text{ml } 0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnCl}_2$ 溶液中加入含有 NH_4Cl 的 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$NH_3 \cdot H_2O$ 溶液 100.0ml , 为不使 $Mn(OH)_2$ 沉淀生成, 至少需含 NH_4Cl 多少克? (第四版教材 P₄₈ 20 题应改为“在 100ml $MnCl_2$ 溶液中) 已知 $NH_3 \cdot H_2O$ $K_b = 1.79 \times 10^{-5}$, $Mn(OH)_2$ $K_{sp} = 2.06 \times 10^{-13}$

解: 为不使 $Mn(OH)_2$ 沉淀生成, $[Mn^{2+}][OH^-]^2 \leq K_{sp}$

OH^- 离子由 $NH_3 \cdot H_2O$ 提供 $NH_3 + H_2O \xrightleftharpoons{K_b} NH_4^+ + OH^-$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

其中 $[NH_3] = 0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[Mn^{2+}] = 0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

①

$$[\text{OH}^-] \leq \sqrt{\frac{K_{sp}}{[\text{Mn}^{2+}]}} = \sqrt{2.06 \times 10^{-13} / 0.10} = 1.44 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

数据代入①式得 $[\text{NH}_4^+] = 0.62 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$W_{\text{NH}_4\text{Cl}} = [\text{NH}_4^+] \times \frac{200}{1000} \times 53.5 = 6.65 \text{ g}$$

【例2】有 H_3PO_4 溶液，浓度是 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。试计算溶液中 H_3PO_4 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 H^+ 和 OH^- 的平衡浓度。

解：令 x 表示 $[\text{H}^+]$ $\because K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$ 故求 $[\text{H}^+]$ 可视为一元弱酸来处理

$c/K_{a1} = 0.100 / 7.52 \times 10^{-3} < 500$ ，用近似公式来求 $[\text{H}^+]$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7.52 \times 10^{-3}$$

$$\text{代入得 } \frac{x^2}{0.100 - x} = 7.52 \times 10^{-3} \quad x = 2.4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0.1 - 0.024 = 0.076 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{0.024} = 4.2 \times 10^{-13} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{0.024 \times [\text{HPO}_4^{2-}]}{0.024} = 6.3 \times 10^{-8}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 6.3 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_{a3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{0.024 \times [\text{PO}_4^{3-}]}{6.3 \times 10^{-8}} = 3.6 \times 10^{-13}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 9.5 \times 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

【例3】当 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_3\text{PO}_4$ 与 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 等体积混合成 1 L 溶液时的 pH 值

解： $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 2\text{HCl} = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + 2\text{NaCl}$

混合产物为 NaH_2PO_4 ， NaH_2PO_4 为两性物质

当 $cK_{a2} > 20K_w$ ， $c > 20K_{a1}$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = \frac{1}{2} (2.12 + 7.21) = 4.66$$

【例4】若溶液中 Fe^{3+} 和 Mg^{2+} 的浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，使 Fe^{3+} 完全定量沉淀而 Mg^{2+} 不沉淀的 pH 条件是什么？

$$\text{已知 } K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 1.1 \times 10^{-36} \quad K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.3 \times 10^{-12}$$

解：当 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ 完全沉淀时 $\text{Fe}^{3+} \leq 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$[\text{OH}^-] \geq \sqrt[3]{\frac{K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{1.1 \times 10^{-36}}{10^{-6}}} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 10 \quad \therefore \text{应为 } \text{pH} \geq 4$$

当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不沉淀时

$$[\text{OH}^-] < \sqrt{\frac{K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{5.3 \times 10^{-12}}{0.1}} = 7.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 5.1 \quad \therefore \text{应为 } \text{pH} < 8.9$$

所以 pH 在 4~8.9 之间可使 Fe^{3+} 沉淀完全而 Mg^{2+} 不沉淀

四、自测题：

(一) 是非题：

1. 强电解质溶液中离子的有效浓度总比理论浓度小。(✓)
2. NaAc 溶液与 HCl 溶液进行反应达到平衡时,其平衡常数等于醋酸离解常数的倒数。(✓)
3. 在近似计算中, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Ac}$ 溶液与 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Ac}$ 溶液的 pH 值相等。(✓)
4. MgCO_3 的溶度积常数 $K_{\text{sp}} = 2.38 \times 10^{-6}$, 这意味着所有含有固体 MgCO_3 的溶液中, $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$, 且 $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 2.38 \times 10^{-6}$ 。(✗)
5. 将 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4CN 溶液加水稀释一倍, 其溶液的 pH 值基本保持不变。(✗)
6. 在多元弱酸溶液中, 其酸根的浓度近似等于其最后一级离解常数。(✗)
7. 甲物质 $K_{\text{sp}} = 4 \times 10^{-21}$, 乙物质 $K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-31}$, 由此可知甲物质的溶解度比乙物质大。(✗)
8. 离子强度仅与溶液中各离子的浓度及电荷数有关, 与离子种类无关。(✓)
9. 同离子效应的同时也有盐效应, 一般将同离子效应忽略不计。(✗)
10. 离解度大的碱溶液中, $[\text{OH}^-]$ 离子浓度也大。(✗)

(二) 选择题(11、12、13 题为多选题)

1. 今有甲、乙两种溶液, 甲液 $\text{pH} = 2.0$, 乙液 $\text{pH} = 4.0$, 甲、乙两溶液 $[\text{H}^+]$ 比为: (D)
A. $\frac{1}{2}$ B. $\lg \frac{1}{2}$ C. $\frac{10}{1}$ D. $\frac{100}{1}$
2. 在 25°C 时, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 某弱酸(HA)的离解度为 1.0%, 这种弱酸的 pH 值为: (C)
A. 1 B. 2 C. 3 D. 4
3. H_2S 饱和溶液中, $c_{\text{H}_2\text{S}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用等体积水稀释后, 平衡时 $[\text{S}^{2-}]$ 是多少? 已知 $K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S}) = 1.1 \times 10^{-12}$ (C)
A. 5.5×10^{-13} B. 7×10^{-5} C. 1.1×10^{-12} D. 1.3×10^{-20}
4. 微溶电解质 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在纯水, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 中溶解度分别为 S_1 、 S_2 、 S_3 , 则三者关系是: (B)
A. $S_1 > S_2 > S_3$ B. $S_3 > S_1 > S_2$ C. $S_2 > S_3 > S_1$ D. $S_2 > S_1 > S_3$
5. 将 0.20 mol NaOH 和 $0.20 \text{ mol NH}_4\text{NO}_3$ 同时溶于 1 升水中, 则此溶液的 pH 值为: (E)
A. 10.28 B. 11.28 C. 9.28 D. 12.28
6. 难溶硫化物如 FeS 、 CuS 、 ZnS 等有的溶于盐酸, 有的不溶于盐酸, 主要是因为它们的 (D)
A. 酸碱性不同 B. 溶解速率不同 C. 颜色不同 D. K_{sp} 不同
7. 下列溶液的浓度均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其 $\text{pH} < 7$ 的是 (A)
A. NaH_2PO_4 B. Na_2HPO_4 C. NaHCO_3 D. NH_4Ac
8. $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液与 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KNO}_3$ 溶液等体积混合, 混合后溶液的离子强度为 (A)
A. 0.115 B. 0.23 C. 0.103 D. 0.045
9. 已知 HF 的 K_{a} 是 3.53×10^{-4} 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 K_{b} 是 1.79×10^{-5} 。由此可知 F^- 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相比, 其碱性 (D)
A. 比 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 强 B. 比 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 弱 C. 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 碱性相等 D. 比 NH_4^+ 的酸性强

10. 25℃时, PbI_2 的 K_{sp} 为 8.49×10^{-9} , 则将 PbI_2 固体溶于水所得饱和溶液中 I^- 离子浓度为 (D)

- A. $2.04 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ B. $4.08 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ C. $1.28 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ D. $2.57 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

11. 下列说法正确的是

- A. 凡是能给出质子或电子对的物质均是酸 B. 溶液越稀, 浓度与活度之间的差别越小
C. 酸度指溶液中的氢离子浓度 D. 比较不同微溶电解质的 K_{sp} 大小, 可得知溶解度的相对大小。

12. 对于多元弱酸, 可用 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot c}$ 计算的条件为

- A. $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$ B. $c/K_{a1} \geq 500$ C. $K_{a1}c_A \gg 20K_w$ D. $c > 20K_{a1}$

13. 酸碱质子理论认为, 在反应 $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ 中属于酸的是

- A. H_2PO_4^- B. H_2O C. HPO_4^{2-} D. H_3O^+

(三) 填空题:

1. $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液中, 溶液的 pH 为 8.7 时, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 才开始沉淀 ($K_{sp}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 1.64 \times 10^{-14}$)

2. 浓度为 $0.05 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的二元弱碱 ($K_{b1} = 1 \times 10^{-8}$, $K_{b2} = 1 \times 10^{-15}$) 水溶液的 pH 值为 9.3

3. 在 H_2CO_3 溶液中, 同时存在有 H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} 等三种质子转移平衡。

4. $0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液中 Na^+ 离子的活度为 0.01

5. 根据质子理论, 在水溶液中的 Ac^- , HCO_3^- , H_2O , NO_2^- , HS^- , CO_3^{2-} , H_2S , H_2PO_4^- , PO_4^{3-} , HCN 能作酸不能做碱的有 H_2S , 能作碱不能作酸的有 Ac^- , CO_3^{2-} , NO_2^- , 既能作酸又能做碱的有 HCO_3^- , H_2O , HS^- , H_2PO_4^- , PO_4^{3-}

6. 当 HAc 分别溶解在液氨、液态氟化氢、水等溶剂中时, 以在 H_2O 中的酸常数为最大。

7. $0.2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 溶液和 $1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 溶液的 pH 值分别为 4.66, 9.14 ($\text{p}K_{a1} = 2.12$, $\text{p}K_{a2} = 7.21$, $\text{p}K_{a3} = 12.67$)

8. 在含有 Cl^- 和 CrO_4^{2-} 的混合溶液中 (浓度均为 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 逐滴加入 Ag^+ , AgCl 先沉淀。沉淀刚开始析出时, Ag^+ 离子浓度为 1.77×10^{-9} , 继续加入 Ag^+ , 当另一种离子开始沉淀时, Ag^+ 离子浓度为 1.1×10^{-5} , Cl^- 离子浓度为 1.6×10^{-5}

已知: $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.12 \times 10^{-12}$

9. 298K 时, 某一元弱酸的 $0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水溶液的 pH 值为 4, 则 K_a 为 1×10^{-8} , α 为 0.01。把溶液稀释一倍后 $[\text{H}^+]$ 为 7×10^{-5} , α 为 0.05

10. 在下列各系统中, 各加入约 $1.00 \text{g} \text{NH}_4\text{Cl}$ 固体并使其溶解。问对所指定的性质影响如何?

- A. $10.0 \text{ml} 0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ 溶液 (氨在水溶液中的离解度及混合液的 pH 值) 减小, pH 减小
B. 10.0ml 纯水 (pH 值) 减小
C. 10.0ml 带有 PbCl_2 沉淀的饱和溶液 (PbCl_2 的溶解度) 减小

(四)、计算题:

1. $0.30\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液中含一定数量 Cd^{2+} 离子, 当不断通入 H_2S 气体并达到饱和时, Cd^{2+} 离子是否能沉淀完全?

(CdS 的 $K_{\text{sp}} = 3.6 \times 10^{-29}$, H_2S 的 $K_{\text{a1}} = 5.7 \times 10^{-8}$, $K_{\text{a2}} = 1.2 \times 10^{-15}$)

2. 计算 $0.400\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中各种离子的平衡浓度

(H_2SO_4 $K_{\text{a2}} = 1.2 \times 10^{-2}$)

五、自测题参考答案

(一) 是非题: 1. $\checkmark$ 2. $\checkmark$ 3. $\checkmark$ 4. $\times$ 5. $\checkmark$ 6. $\times$ 7. $\times$ 8. $\checkmark$ 9. $\times$ 10. $\times$

(二) 选择题: 1. D; 2. C; 3. C; 4. B; 5. B; 6. D; 7. A; 8. A; 9. B; 10. D

11. B、C; 12. A、B、C; 13. A、D。

(三) 填空题: 1. 7.61 2. 9.35 3. $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$;

$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$; $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ 。

4. $0.0089\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 5. H_2S 、 HCN 、 Ac^- 、 NO_2^- 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} ; HCO_3^- 、 H_2O 、 HS^- 、 H_2PO_4^- 。

6. 液氨。 7. 4.66; 9.94。 8. AgCl ; 1.77×10^{-9} ; 3.35×10^{-6} ; 5.28×10^{-5} 。

9. 1.0×10^{-6} ; 1%; 7.1×10^{-5} ; 1.42%。 10. A. NH_3 的离解度降低, 溶液 pH 值减小。

B. pH 值减小 C. PbCl_2 的溶解度降低。

(四) 计算题:

1. 解: $\frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_{\text{a1}}K_{\text{a2}} = 5.7 \times 10^{-8} \times 1.2 \times 10^{-15}$, $[\text{H}^+] \doteq 0.30\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

饱和 H_2S 中 $[\text{H}_2\text{S}] = 0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 代入得 $[\text{S}^{2-}] = 7.6 \times 10^{-23}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$\therefore [\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = K_{\text{sp}} = 3.6 \times 10^{-29}$

$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{3.6 \times 10^{-29}}{7.6 \times 10^{-23}} = 4.7 \times 10^{-7}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

即此溶液中 $[\text{Cd}^{2+}]$ 最高不超过 $4.7 \times 10^{-7}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 说明 CdS 已沉淀完全。

2. 解: H_2SO_4 的电离分为两步:

$\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$

$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ $K_{\text{a2}} = 1.2 \times 10^{-2}$

$[\text{H}^+]$ 为两步电离之和, 设 x 为已电离的 HSO_4^- 的摩尔浓度, 则 $[\text{HSO}_4^-] = 0.400 - x$

$[\text{H}^+] = 0.400 + x$ $[\text{SO}_4^{2-}] = x$

则 $K_{\text{a2}} = \frac{(0.400 + x) \cdot x}{0.400 - x} = 1.2 \times 10^{-2}$, 得 $x \doteq 0.011\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

则溶液中 $[\text{H}^+] = 0.400 + 0.011 = 0.41\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]} = 2.4 \times 10^{-14}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.011\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{HSO}_4^-] = 0.400 - 0.011 = 0.39\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

第四章 缓冲溶液

一、本章要求:

1. 掌握缓冲溶液的定义、组成和缓冲作用的原理。
2. 掌握缓冲溶液的 pH 值近似计算,并了解缓冲溶液 pH 值计算公式的校正。
3. 掌握缓冲范围、缓冲容量的定义,缓冲容量与缓冲溶液总浓度、缓冲比之间的关系。
4. 熟悉缓冲溶液的配制、方法和步骤。
5. 熟悉血液中的主要缓冲系及其缓冲作用原理。

二、基本概念和重要公式:

缓冲溶液、缓冲作用、缓冲系(对)、抗酸成分、抗碱成分、缓冲容量、缓冲范围、缓冲比、缓冲液总浓度。

Henderson - Hasselbalch 公式: $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{c(\text{B}^-)}{c(\text{HB})} = \text{pK}_a + \lg \frac{n(\text{B}^-)}{n(\text{HB})}$

缓冲容量计算公式: $\beta = \Delta b / |\Delta \text{pH}|$ (平均值)

三、例题解析

[例 1] 用 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$ 和 $0.20\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaAc}$ 等体积混合配成缓冲溶液 500ml。当加入 0.0050molNaOH 固体后,此缓冲溶液 pH 值变化如何? 缓冲容量为多少?

解: 加 NaOH 前:

$$n(\text{HAc}) = (c \cdot V)_{\text{HAc}} = 0.1 \times 250 = 25\text{mmol} \quad n(\text{Ac}^-) = (c \cdot V)_{\text{Ac}^-} = 0.2 \times 250 = 50\text{mmol}$$

$$\text{pH}_1 = \text{pK}_a + \lg \frac{n(\text{Ac}^-)}{n(\text{HAc})} = \text{pK}_a + \lg \frac{50}{25} = \text{pK}_a + \lg 2$$

加 NaOH 后,将消耗抗碱成份,并使抗酸成分增加

加入 NaOH 的量为: $n(\text{OH}^-) = 0.0050\text{mol} = 5.0\text{mmol}$

抗碱成份: $n(\text{HAc})' = n(\text{HAc}) - n(\text{OH}^-) = 25 - 5.0 = 20\text{mmol}$

抗酸成份: $n(\text{Ac}^-)' = n(\text{Ac}^-) + n(\text{OH}^-) = 50 + 5.0 = 55\text{mmol}$

$$\text{pH}_2 = \text{pK}_a + \lg \frac{n(\text{Ac}^-)'}{n(\text{HAc})'} = \text{pK}_a + \lg \frac{55}{20}$$

$$\text{所以 } \Delta \text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH}_1 = \lg \frac{55}{20} - \lg 2 = 0.14$$

又因为往 500ml 该缓冲溶液中加入 0.0050mol NaOH , 则 $\Delta \text{pH} = 0.14$

$$\text{故缓冲容量为: } \beta = \frac{\Delta b}{|\Delta \text{pH}|} = \frac{0.0050 \times 2}{0.14} = 0.071 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{pH}^{-1})$$

[例 2] 欲配制 37°C 时 pH 近似值 7.40 的缓冲溶液,问在 Tris 和 Tris·HCl 均为 $0.050\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 100ml 溶液中,需加入 $0.050\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 多少 ml? (已知 Tris·HCl 在 37°C 时的 $\text{pK}_a = 7.85$)

解: 设需加 HCl x ml, 依题意有:

$$n(\text{B}^-) = n(\text{Tris}) - n(\text{HCl}) = 0.05 \times 100 - 0.05x = 0.05(100 - x)\text{mmol}$$

$$n(\text{HB}) = n(\text{Tris}\cdot\text{HCl}) + n(\text{HCl}) = 0.05 \times 100 + 0.05x = 0.05(100 + x)\text{mmol}$$

$$\text{据 } \text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{n(\text{B}^-)}{n(\text{HB})} \quad \text{有: } 7.40 = 7.85 + \lg \frac{0.05(100 - x)}{0.05(100 + x)} \quad \text{得 } x = 48\text{ml}$$

[例 3] 有人说“HAc 水溶液中含有 HAc、Ac⁻ 共轭酸碱对,故 HAc 溶液是缓冲溶液”。此

话对否?为什么?

答:此话不对。因为缓冲溶液是指能同时抵抗少量外加强酸或强碱及适量稀释,而保持其 pH 值基本不变的溶液,即具有缓冲能力的溶液。它必须同时含有大量的抗酸成分与抗碱成分(即共轭酸碱对)。而 HAc 水溶液不符合此要求。因为 HAc 在水中是弱电解质($K_a = 1.76 \times 10^{-5}$),大部分以 HAc 分子形式存在,Ac⁻含量极少,例如 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc 在室温下的离解度仅为 1.33%。因此 HAc 水溶液不具备缓冲能力,不是缓冲溶液。

[例 4] 已知 HAc 的 $pK_a = 4.75$,现在有 1 升 HAc - NaAc 缓冲溶液,其 $pH = 5.40$,为使该溶液的缓冲容量增大,可以适当加入()。

- A. 少量 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl B. 少量 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH
C. 少量 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl D. 适量 H_2O

答:应选 A。因为缓冲比越接近于 1,即缓冲溶液的 pH 值越接近 pK_a ,则其缓冲容量越大。此缓冲溶液 $pH = 5.40$,为使缓冲容量增大,应使 pH 接近 4.75,故应往该溶液中加入酸,使 pH 值降低。若加 NaOH,则会使 pH 值升高,适得其反。加入 NaCl 不能影响缓冲容量。加入水后,缓冲溶液的总浓度会降低,缓冲容量反倒会减小。(此题解答关键:抓住影响缓冲容量的两个因素。)

四、自测题:

(一) 是非题:

1. 电解质溶液完全电离,故具有缓冲能力,是缓冲溶液。 (X)
2. $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ 缓冲系中,抗酸成份是 HCO_3^- (✓)
3. 等体积混合 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc 和 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,可得到缓冲溶液。 (X)
4. 当缓冲比一定时,缓冲溶液总浓度增大,则该溶液的缓冲能力增大。 (✓)
5. 当缓冲溶液总浓度一定时,缓冲比越大,则该溶液的缓冲能力一定越大。 (X)
6. 若缓冲溶液的 pH 值小于 7,则该溶液不能抵抗外加的少量强酸的作用。 (X)
7. 缓冲溶液在加酸或加碱后,其 pH 值不会改变。 (X)
8. 为了准确计算缓冲溶液的 pH 值,必须考虑溶液中的离子强度的影响。 (✓)
9. 使 1 升缓冲溶液的 pH 值改变 1 个单位时,所需加入强酸或强碱量愈多,则缓冲溶液的缓冲容量越大。 (✓)

10. 只要是由共轭酸碱对组成的溶液就是缓冲溶液。 (X)

(二) 选择题:(9、10 题为多选题)

1. 某缓冲溶液总浓度不变时,要使缓冲容量最大,则缓冲比应为(B)
A. 1/10 B. 1 C. 10/1 D. 1/100
2. $0.12\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_3PO_4 与 $0.16\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 等体积混合,该溶液的 pH 值为(B)
A. 2.12 B. 6.91 C. 12.4 D. 7.51
3. 下列各溶液混合后能组成缓冲溶液的是(C)
A. HCl 和 NaOH B. HAc 和 NaCl C. $\text{KH}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ D. NH_4Cl 和 NH_4Ac
4. 有一 $0.025\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{KH}_2\text{PO}_4 - 0.025\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2HPO_4 缓冲溶液,算得其 pH 值为 7.20,若改用 pH 计测其 pH 值,则所测 pH 值(B)
A. 大于 7.20 B. 小于 7.20 C. 等于 7.20 D. 无法估计
5. 现欲配制 $pH = 9$ 的缓冲溶液,可选下列物质中的(B)
A. 羟氨($K_b = 1.0 \times 10^{-9}$) B. $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$)

C. 甲酸($K_a = 1.0 \times 10^{-4}$)

D. 乙胺($K_b = 4.7 \times 10^{-4}$)

6. 用 HSO_3^- ($K_a = 3 \times 10^{-8}$) 和 SO_3^{2-} 配制的缓冲溶液的有效范围是 (A)

A. 6.5 ~ 8.5

B. 10 ~ 12

C. 2.4 ~ 4.0

D. 12 ~ 14

7. 某缓冲溶液含等浓度的 X^- 和 HX , 已知 X^- 的 $K_b = 10^{-10}$, 此溶液的 pH 值是 (A)

A. 4

B. 7

C. 10

D. 14

8. 下列各混合溶液中, 缓冲容量最大的是: (C)

A. 0.5 升溶液中含 0.15 mol HAc 和 0.05 mol NaAc

B. 0.5 升溶液中含 0.05 mol HAc 和 0.15 mol NaAc

C. 0.5 升溶液中含 0.10 mol HAc 和 0.10 mol NaAc

D. 1 升溶液中含 0.10 mol HAc 和 0.10 mol NaAc

9. 下列各组内溶液等体积混合后, 具有缓冲作用的是 (BD)

A. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ ×

B. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$

C. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$ 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$

D. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$

10. 下列公式中正确的公式有 (AB)

A. $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{n(\text{B}^-)}{n(\text{HB})}$

B. $\text{pH} = -\lg \frac{K_w}{K_b} + \lg \frac{c(\text{B}^-)}{c(\text{HB})}$

C. $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{n(\text{HB})}{n(\text{B}^-)}$

D. $\text{pH} = -\lg \frac{K_w}{K_a} + \lg \frac{c(\text{B}^-)}{c(\text{HB})}$

(三) 填空题

1. 缓冲溶液是由 弱酸 和 弱酸盐 组成。缓冲溶液具有抵抗少量外加 强酸、强碱 和 稀释 而维持其 pH 值 基本不变 的能力, 即具有 缓冲 能力。

2. 缓冲比为 1 时, 缓冲溶液的 pH 值与共轭酸的 pK_a 相等。

3. 维持人体血浆 pH 值基本不变的主要缓冲系是 $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ 。

4. $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 缓冲系中, 抗碱成分是 H_2PO_4^- , 抗酸成分是 NaH_2PO_4 。

5. 往 $\text{KHC}_2\text{O}_4 - \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 缓冲溶液中, 加入少量 KOH 溶液后, 缓冲对中 抗碱 组分将减少, 该溶液的 pH 值略有 上升。

6. 往 H_3PO_4 中加入 NaOH, 可能形成的缓冲系有 $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{NaHPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaHPO}_4$ 。

7. 六次甲基四胺 $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ ($K_b = 1.0 \times 10^{-9}$) 及其盐 $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{H}^+]$ 组成的缓冲溶液的缓冲范围约为 4 ~ 6。

8. $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 40.00 ml 与 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 20.00 ml 混合, 所得溶液的 pH 值约为 9.25。

9. 欲配制 $\text{pH} = 5.10$ 的缓冲溶液, 需往 50.00 ml $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 溶液中加入 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液 25.0 ml。

10. 缓冲溶液的最大缓冲容量与溶液总浓度的关系是 成正比。

(四) 计算题:

1. 配制 1 升 $\text{pH} = 10.7$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液, 用去 350 ml $15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水, 问需氯化铵多少克? 已知 $\text{pK}_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 4.75$ 。

2. 往 500 ml $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 中加入 0.05 mol NaAc 固体, 问此溶液的缓冲容量等于多少

若加水将该溶液稀释至 1 升,问此时缓冲容量又为多少?

3. 取 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 某一元弱酸溶液 40ml 与 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 20.00ml 混合,将混合液稀释至 100ml 后,测得该溶液的 pH 值为 5.60,试求此一元弱酸的 K_a 。

4. 已知由弱酸 $\text{HB}(K_a = 5.0 \times 10^{-6})$ 及其钠盐配制的缓冲溶液中,HB 的浓度为 $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,往 100ml 此溶液中加入 0.20 克 NaOH,所得溶液的 pH 值为 5.60,问原缓冲溶液的 pH 值为多少?

五、自测题参考答案

(一) 是非题:1. $\times$ 2. $\checkmark$ 3. $\times$ 4. $\checkmark$ 5. $\times$ 6. $\times$ 7. $\times$ 8. $\checkmark$ 9. $\checkmark$ 10. $\times$

(二) 选择题:1. B; 2. B; 3. C; 4. B; 5. B; 6. A; 7. A; 8. C; 9. A、D; 10. A、B

(三) 填空题:1. 抗酸成分,抗碱成分,强酸,强碱,适量稀释,基本不变,缓冲。 2. 1

3. $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^-$ 4. $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$ 5. HC_2O_4^- (或抗碱)、升高 6. $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-} - \text{PO}_4^{3-}$ 7. 4.0 ~ 6.0 8. 9.25 9. 34.56ml

10. $\beta_{\text{极大}} = 0.576C_{\text{总}}$

(四) 计算题:

1. 解: 设需加入 x 克 NH_4Cl 固体,则缓冲溶液中 NH_3 和 NH_4^+ 分别为:

$$n(\text{NH}_3) = 15 \times 350 \times 10^{-3} = 5.25\text{mol} \quad n(\text{NH}_4^+) = \frac{x}{53.5}\text{mol}$$

代入缓冲溶液 pH 值计算公式: $\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{n(\text{NH}_3)}{n(\text{NH}_4^+)}$

$$10.0 = -\lg 5.6 \times 10^{-10} + \lg \frac{5.25}{x/53.5} \quad x = 50(\text{g})$$

2. 解: $\therefore c(\text{HAc}) = 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{Ac}^-) = \frac{0.05}{0.5} = 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 即缓冲比为 1

$$\therefore \beta_{\text{极大}1} = 0.576 \times c_{\text{总}} = 0.576(0.1 + 0.1) = 0.1152$$

$$\text{稀释后}, \beta_{\text{极大}2} = 0.576 \times \left(\frac{0.1}{2} + \frac{0.1}{2}\right) = 0.0576$$

3. 解: $\text{HB} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{B}^- + \text{H}_2\text{O}$

$$n(\text{HB}) = 0.1 \times 40 - 0.1 \times 20 = 2\text{mmol} \quad n(\text{B}^-) = n(\text{OH}^-) = 0.1 \times 20 = 2\text{mmol}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{n(\text{B}^-)}{n(\text{HB})}, \text{p}K_a = \text{pH} - \lg \frac{n(\text{B}^-)}{n(\text{HB})} = 5.60 \quad \therefore K_a = 2.5 \times 10^{-6}$$

4. 解: 设原缓冲溶液中含 B^- 为 $x\text{mmol}$. 依题意,加入 NaOH 0.20 之后:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{n(\text{B}^-)}{n(\text{HB})}$$

$$5.60 = -\lg 5.0 \times 10^{-6} + \lg \left[\frac{x + \frac{0.2 \times 10^3}{40}}{0.25 \times 100 - \frac{0.2 \times 10^3}{40}} \right], x = 35\text{mmol}$$

原缓冲溶液

$$\text{pH} = -\lg 5.0 \times 10^{-6} + \lg \frac{35}{0.25 \times 100} = 5.45$$