

医学基础系列教材

YIXUE JICHU XILIE JIAOCAI

基础 化学

JICHU HUAXUE

主编 胡常伟



四川大学出版社

目 录

第一章 绪 论	(1)
一、化学在人类社会发展中的作用	(1)
二、化学与医学、药学	(2)
三、怎样学好基础化学	(2)
第二章 原子结构	(4)
第一节 原子的概念	(4)
一、古代的原子概念	(4)
二、近代的原子论	(4)
三、现代原子模型	(5)
第二节 微观粒子的运动特征	(6)
一、微观粒子的波粒二象性	(6)
二、海森堡测不准原理	(7)
三、薛定谔方程——电子运动的波动方程	(8)
第三节 氢原子结构的量子力学描述	(9)
一、波函数	(9)
二、量子数	(10)
三、几率密度和电子云	(14)
四、波函数的空间图像	(16)
第四节 多电子原子结构和元素周期表	(20)
一、多电子原子的能级	(20)
二、核外电子排布的原则	(24)
三、原子的电子层结构和元素周期系	(27)
四、元素基本性质的周期性	(34)
习题	(41)
第三章 分子结构	(43)
第一节 价键理论及其发展	(43)
一、用量子力学处理氢分子	(43)
二、现代价键理论的基本要点	(44)
三、共价键的特点	(45)
四、共价键的类型	(45)
第二节 杂化轨道理论	(46)
一、杂化轨道理论的基本要点	(47)
二、杂化轨道的类型与分子的空间构型	(47)

第三节 价层电子对互斥理论	(49)
一、价层电子对互斥理论的基本要点	(49)
二、利用 VSEPR 法判断共价分子空间构型的一般规则	(50)
第四节 分子轨道理论	(51)
一、分子轨道理论的要点	(52)
二、分子轨道理论应用实例	(55)
第五节 分子间作用力和氢键	(58)
一、分子的极性与分子的极化	(58)
二、van der Waals 力	(59)
三、氢键	(61)
习题	(62)
第四章 化学热力学	(63)
第一节 热力学的一些基本术语	(63)
一、系统、环境和过程	(63)
二、状态函数	(64)
三、系统的广度性质和强度性质	(64)
四、热和功	(64)
第二节 热力学第一定律	(67)
一、内能	(67)
二、热力学第一定律概述	(68)
第三节 Hess 定律和反应热	(68)
一、化学反应的热效应	(68)
二、等压反应热和等容反应热	(69)
三、反应进度与热化学方程式	(70)
四、Hess 定律和反应热的计算	(72)
第四节 热力学第二定律	(76)
一、自发过程	(77)
第五节 热力学第三定律和 Gibbs 自由能	(79)
一、热力学第三定律及规定熵	(79)
二、熵增原理	(80)
三、系统的自由能	(81)
第六节 化学反应的限度和化学平衡	(85)
一、平衡常数	(85)
二、用标准平衡常数判断自发反应的方向	(88)
三、化学平衡的移动	(91)
四、生物体内的热力学	(94)
习题	(95)
第五章 化学动力学	(97)

第一节 动力学的一些基本术语	(97)
一、化学反应速率	(97)
二、化学反应机理	(100)
三、基元反应和非基元反应	(100)
四、反应分子数	(101)
第二节 化学反应速率理论简介	(101)
一、碰撞理论	(101)
二、过渡态理论	(103)
第三节 浓度对化学反应速率的影响	(105)
一、质量作用定律	(105)
二、反应级数和速率常数	(106)
三、具有简单级数的反应	(109)
第四节 温度对化学反应速率的影响	(112)
一、温度对反应速率影响的原因	(112)
二、Arrhenius 方程	(113)
第五节 催化剂对化学反应速率的影响	(114)
一、催化剂	(114)
二、催化作用的基本特性	(116)
三、生物催化剂——酶	(117)
习题	(118)
第六章 化学实验数据处理	(120)
第一节 实验结果的误差	(120)
一、误差的来源和分类	(120)
二、误差的表示方法	(121)
三、误差的传递	(123)
四、提高分析结果准确度的方法	(126)
第二节 有效数字及其运算规则	(127)
一、有效数字	(127)
二、有效数字的修约规则	(128)
三、有效数字的运算规则	(128)
第三节 少量数据的统计处理	(129)
一、 t 分布曲线	(129)
二、平均值的置信区间	(131)
三、显著性检验	(132)
四、异常值的取舍	(134)
阅读材料	(136)
分析结果系统误差存在的判据	(136)
一、和标准样或人工合成样来判别	(136)
二、用国家颁布的标准分析方法或经典分析方法作对照判别	(137)

三、用“标准加入回收”法进行判别.....	(137)
习题.....	(138)
第七章 溶 液.....	(140)
第一节 溶液的简单分类.....	(140)
第二节 溶液的组成标度.....	(141)
一、溶液组成标度的表示方法.....	(141)
二、溶液组成标度的有关计算.....	(147)
第三节 稀溶液的依数性.....	(148)
一、溶液的蒸气压下降.....	(149)
二、溶液的沸点升高和凝固点降低.....	(152)
三、溶液的渗透压力.....	(156)
第四节 渗透压力在医学中的意义.....	(160)
一、渗透浓度.....	(160)
二、高渗、低渗和等渗溶液.....	(161)
三、晶体渗透压力和胶体渗透压力.....	(162)
第五节 电解质溶液.....	(163)
一、强电解质和弱电解质.....	(163)
二、电解质溶液的依数性.....	(165)
三、强电解质溶液理论.....	(166)
习题.....	(169)
第八章 酸碱平衡.....	(172)
第一节 酸碱概念的简单回顾.....	(172)
一、Arrhenius 酸碱电离理论.....	(172)
二、Brönsted 与 Lowry 酸碱质子理论.....	(173)
三、Lewis 酸碱电子理论.....	(173)
四、Pearson 软硬酸碱理论.....	(174)
第二节 酸碱质子理论.....	(174)
一、酸碱质子理论的基本要点.....	(174)
二、水的质子自递平衡.....	(178)
三、共轭酸碱解离平衡常数之间的关系.....	(180)
四、酸碱平衡移动.....	(181)
五、酸碱溶液的质子条件.....	(183)
第三节 溶液 pH 值的计算.....	(186)
一、一元弱酸、弱碱溶液 pH 值的计算.....	(186)
二、多元弱酸、弱碱溶液 pH 值的计算.....	(189)
三、两性物质溶液 pH 值的计算.....	(191)
第四节 酸碱电子理论.....	(193)
第五节 酸碱滴定.....	(195)

一、滴定分析概述.....	(195)
二、酸碱指示剂.....	(199)
三、滴定曲线及指示剂的选择.....	(201)
四、酸碱标准溶液.....	(209)
五、酸碱滴定法的应用.....	(211)
习题.....	(214)
第九章 缓冲溶液.....	(217)
第一节 缓冲溶液及其缓冲作用.....	(217)
一、缓冲溶液的组成及作用机制.....	(217)
二、缓冲作用的机制.....	(218)
第二节 缓冲溶液的 pH 值的计算.....	(219)
一、Henderson - Hasselbalch 方程式.....	(219)
二、缓冲溶液 pH 值计算公式的校正.....	(222)
三、影响缓冲溶液 pH 值的主要因素.....	(223)
第三节 缓冲容量和缓冲范围.....	(224)
一、缓冲容量.....	(224)
二、缓冲范围.....	(226)
第四节 缓冲溶液的配制.....	(227)
一、缓冲溶液的配制方法.....	(227)
二、常用缓冲溶液.....	(229)
第五节 缓冲溶液在医学中的意义.....	(231)
一、血液中的缓冲系.....	(231)
二、缓冲溶液在药剂生产中的应用.....	(233)
阅读材料.....	(233)
缓冲溶液与化妆品.....	(233)
习题.....	(234)
第十章 沉淀溶解平衡.....	(236)
第一节 溶度积.....	(236)
一、沉淀溶解平衡概述.....	(236)
二、溶度积常数.....	(236)
三、溶度积与溶解度的关系.....	(238)
第二节 溶度积规则及其应用.....	(240)
一、溶度积规则.....	(240)
二、溶度积的应用.....	(241)
第三节 沉淀滴定.....	(249)
一、莫尔法.....	(249)
二、佛尔哈德法.....	(250)
三、法扬司法.....	(251)

习题.....	(252)
第十一章 氧化还原平衡.....	(254)
第一节 氧化还原反应的基本概念.....	(254)
一、氧化值(数).....	(254)
二、氧化还原反应.....	(255)
三、氧化还原方程式的配平.....	(256)
第二节 原电池.....	(257)
一、原电池的概念.....	(257)
二、电极类型.....	(259)
第三节 电极电位.....	(260)
一、产生电极电位的原因.....	(260)
二、标准电极电位.....	(261)
三、标准电极电位表.....	(263)
四、电极电位表达式——Nernst 方程式.....	(265)
第四节 元素标准电位图.....	(267)
一、某些金属元素的标准电位图.....	(267)
二、某些非金属元素的标准电位图.....	(268)
三、元素标准电位图的应用.....	(270)
第五节 影响电极电位的因素.....	(272)
一、组成标度对电极电位的影响.....	(272)
二、溶液酸度对电极电位的影响.....	(273)
三、沉淀的生成对电极电位的影响.....	(274)
四、配合物的生成对电极电位的影响.....	(274)
第六节 电极电位和电池电动势的应用.....	(275)
一、判断氧化还原反应进行的方向.....	(275)
二、判断氧化还原反应进行的程度.....	(279)
三、计算某些非氧化还原反应的平衡常数.....	(280)
四、溶液 pH 值的测定.....	(281)
第七节 氧化还原滴定.....	(284)
阅读材料.....	(290)
离子选择性微电极.....	(290)
一、离子选择性微电极的测量原理.....	(291)
二、离子选择性微电极的类型.....	(292)
三、离子选择性微电极在临床医学和医学检验中的应用.....	(293)
习题.....	(294)
第十二章 配位平衡.....	(296)
第一节 配位化合物的基本概念.....	(296)
一、配位化合物的特征和定义.....	(296)

二、配位化合物的组成.....	(298)
三、配位化合物的分类.....	(300)
四、配位化合物的命名.....	(300)
第二节 配位化合物中的化学键理论.....	(302)
一、价键理论.....	(302)
二、晶体场理论.....	(306)
第三节 配位平衡.....	(316)
一、配位平衡常数.....	(316)
二、配位平衡的移动.....	(319)
第四节 螯合物和螯合滴定.....	(326)
一、螯合物.....	(326)
二、配合物的应用.....	(329)
习题.....	(334)
第十三章 可见—紫外分光光度法.....	(337)
第一节 分光光度法基本原理.....	(337)
一、光的性质和物质的颜色.....	(337)
二、光的吸收定律.....	(338)
三、吸收光谱.....	(340)
第二节 可见分光光度法.....	(341)
一、分光光度计.....	(341)
二、测定方法.....	(343)
第三节 分光光度法的误差和测定条件的选择.....	(345)
一、分光光度法的误差.....	(345)
二、测定条件的选择.....	(345)
第四节 紫外分光光度法.....	(347)
一、紫外—可见分光光度计.....	(347)
二、紫外分光光度法的应用.....	(348)
阅读材料.....	(350)
分光光度计的进展.....	(350)
习题.....	(351)
第十四章 胶体溶液.....	(353)
第一节 分散系统和胶体分散系.....	(353)
一、分散系统及其分类.....	(353)
二、胶体分散系.....	(353)
第二节 界面现象.....	(354)
一、表面能与表面张力.....	(354)
二、吸附现象.....	(356)
第三节 溶胶.....	(363)

一、溶胶的制备和净化.....	(363)
二、溶胶的基本性质.....	(364)
三、溶胶的稳定性和聚沉作用.....	(370)
四、气溶胶.....	(371)
第四节 高分子溶液.....	(372)
一、高分子化合物的结构特征.....	(372)
二、高分子溶液与溶胶性质的比较.....	(373)
三、聚电解质溶液.....	(374)
四、高分子化合物对溶胶稳定性的影响.....	(376)
五、凝胶和膜平衡.....	(377)
习题.....	(380)
附录.....	(381)
附录一 我国的法定计量单位.....	(381)
附录二 一些物理和化学的基本常数.....	(383)
附录三 平衡常数表.....	(384)
附录四 一些物质的基本热力学数据.....	(390)
附录五 一些标准电极电位 (298.15 K)	(394)
附录六 希腊字母表.....	(399)
附录七 一些化合物的摩尔质量.....	(400)
参考文献.....	(404)

第九章 缓冲溶液

溶液的酸碱度是影响化学反应的一个重要因素。许多化学反应都需要在一定的 pH 值条件下才能正常进行。人体内的各种体液也都具有一定的 pH 值范围。例如在人体内极为复杂的物质代谢反应都是受各种酶控制的，而每种酶又只有在一定 pH 值范围的体液中才具有活性。胃里的蛋白酶所需的适宜 pH 值范围是 1.5~2.0，pH 值超过 4.0 时，它即完全失去作用。又如正常人血液的 pH 值范围为 7.35~7.45，若超出这个范围，就会出现不同程度的酸中毒或碱中毒症状，严重时可危及生命。因此，研究可使溶液和体液的 pH 值保持基本稳定性的因素及其作用机制，在化学上和医学上都具有重要意义。

第一节 缓冲溶液及其缓冲作用

一、缓冲溶液的组成及作用机制

（一）缓冲作用及缓冲溶液的概念

实验表明，分别在 298.15 K 的 1 L NaCl 溶液或纯水中加入 0.010 mol 强酸（HCl）或 0.010 mol 强碱（NaOH），溶液的 pH 值会发生显著的变化（改变 5 个 pH 单位）。但有一类混合电解质溶液，当加入少量的强酸或强碱时，其 pH 值改变的幅度却很小。例如，在 298.15 K 的 1 L 含有 0.10 mol HAc 和 0.10 mol NaAc 的溶液中通入 0.010 mol HCl 气体时，其 pH 值仅由 4.75 变到 4.66；加入 0.010 mol 固体 NaOH 时，其 pH 值仅由 4.75 变到 4.84；如用水稍加稀释时，其 pH 值随稀释而改变的幅度也很小。这说明一般溶液和纯水的 pH 值是不稳定的，容易受外来少量强酸或强碱的影响而改变，而像 HAc 和 NaAc 组成的这类混合溶液却有抵抗外来少量强酸、强碱或稍加稀释而基本保持 pH 值不变的能力。这种能抵抗外来少量强酸、强碱或稍加稀释，而其 pH 值基本保持不变的溶液称为缓冲溶液（buffer solution）。缓冲溶液对强酸、强碱或稀释的抵抗作用称为缓冲作用（buffer action）。

（二）缓冲溶液的组成

缓冲溶液一般是由足够浓度的共轭酸碱对的两种物质组成的。例如：HAc - NaAc， $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ ， $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4$ 等。在实际应用中，往往还可以采用酸碱反应的生成物与剩余的反应物组成缓冲溶液，如：

强酸 + 弱碱（过量）： $\text{HCl} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ （过量）

强碱 + 弱酸 (过量): $\text{NaOH} + \text{HAc}$ (过量)

需要指出的是,较浓的强酸(如 HCl)或较浓的强碱(如 NaOH)溶液,当加入少量的强酸或强碱时,其 pH 值基本保持不变,它们也具有缓冲作用,但由于这类溶液的酸性或碱性太强,所以实用意义不大。在组成缓冲溶液的共轭酸碱对中,弱酸(如 HAc)起着抗碱作用,称为抗碱成分;弱酸的共轭碱(如 Ac^-)起着抗酸作用,称为抗酸成分。缓冲溶液的抗酸成分和抗碱成分合称为缓冲系(buffer system)或缓冲对(buffer pair)。常见的缓冲系列于表 9-1 中。

表 9-1 常见缓冲系的组成

缓冲系	弱酸	共轭碱	质子转移平衡	$\text{p}K_{\text{a}}$ (298.15 K)
$\text{HAc} - \text{NaAc}$	HAc	Ac^-	$\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ac}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	4.76
$\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$	H_2CO_3	HCO_3^-	$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$	6.35
$\text{Tris} \cdot \text{HCl} - \text{Tris}^*$	$\text{Tris} \cdot \text{H}^+$	Tris	$\text{Tris} \cdot \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Tris} + \text{H}_3\text{O}^+$	7.85
$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 - \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6^{**}$	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^- + \text{H}_3\text{O}^+$	2.98
$\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NaH}_2\text{PO}_4$	H_3PO_4	H_2PO_4^-	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$	2.16
$\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3$	NH_4^+	NH_3	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$	9.25
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	7.21
$\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^-$	H_2CO_3	HCO_3^-	$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$	6.35

* 三羟甲基甲胺盐酸盐 - 三羟甲基甲胺

** 酒石酸 - 酒石酸氢钾

二、缓冲作用的机制

为什么缓冲溶液具有缓冲作用呢?不同类型缓冲溶液的缓冲作用机制不尽相同。较浓的强酸或强碱溶液之所以具有缓冲作用,是由于在它们的溶液中 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$ 较大,即使加入少量的强酸或强碱, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$ 的改变相对较小,即 pH 值不会发生明显的改变,但这类溶液的抗稀释作用较差。这里讨论由弱酸及其共轭碱组成的缓冲溶液的缓冲作用机制,并以 $\text{HAc} - \text{NaAc}$ 缓冲溶液为例来说明。

NaAc 是强电解质,在溶液中完全以 Na^+ 和 Ac^- 状态存在; HAc 是弱电解质,在溶液中只部分解离,并且因来自 NaAc 解离的 Ac^- 的同离子效应, HAc 几乎完全以分子状态存在于溶液中。所以,在 $\text{HAc} - \text{NaAc}$ 缓冲溶液中存在有大量的 HAc 和 Ac^- 。 HAc 和 Ac^- 是共轭酸碱对,它们间的质子转移平衡式为



注意:这里 Ac^- 有两个来源,分别来自 HAc 和 NaAc 。

当在该溶液中加入少量强酸时, H_3O^+ 的浓度增加,溶液中大量存在的 Ac^- 接受质子,平衡向生成 HAc 的方向移动,消耗掉外来的 H^+ ,所以新的平衡到达时,溶液中 H_3O^+ 的浓度没有明显升高,溶液的 pH 值基本保持不变。当溶液中加入少量强碱时, OH^- 接受由 H_3O^+ 给出的质子生成 H_2O ,使 H_3O^+ 的浓度减少,此时 HAc 将质子转移给

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{共轭酸}]} \quad (9-2)$$

此式就是计算缓冲溶液 pH 值的 Henderson - Hasseibalch 方程式。式中 $\text{p}K_a$ 为弱酸解离常数的负对数, $[\text{HB}]$ 和 $[\text{B}^-]$ 分别为共轭酸和共轭碱的平衡浓度。 $[\text{B}^-]$ 与 $[\text{HB}]$ 的比值称为缓冲比。 $[\text{B}^-]$ 与 $[\text{HB}]$ 之和称为缓冲溶液的总浓度, 常用 $c_{\text{总}}$ 表示。

在式 (9-1) 平衡中, HB 的浓度为 c_{HB} , 其已解离部分的浓度为 c'_{HB} , NaAc 解离所生成的 B^- 的浓度为 c_{B^-} 。则 HB 和 B^- 的平衡浓度为

$$[\text{HB}] = c_{\text{HB}} - c'_{\text{HB}}$$

$$[\text{B}^-] = c_{\text{B}^-} + c'_{\text{HB}}$$

因 B^- (来自 NaB) 的同离子效应, 使 HB 解离更少, c'_{HB} 可以忽略, 即

$$[\text{HB}] \approx c_{\text{HB}} \quad [\text{B}^-] \approx c_{\text{B}^-}$$

所以式 (9-2) 又可表示为

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{共轭碱}}}{c_{\text{共轭酸}}} \quad (9-3)$$

因为浓度等于溶质的物质的量除以溶液的体积, 以 n_{HB} 和 n_{B^-} 分别表示 V 体积的缓冲溶液中所含共轭酸碱的物质的量, 那么式 (9-3) 就改写为

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{n_{\text{B}^-}/V}{n_{\text{HB}}/V} = \text{p}K_a + \lg \frac{n_{\text{B}^-}}{n_{\text{HB}}} \quad (9-4)$$

此式是 Henderson - Hasselbalch 方程式的另一种形式。在实际计算中, 用此式可不必计算出缓冲溶液中的 c_{HB} 和 c_{B^-} , 只需要计算出 n_{HB} 和 n_{B^-} , 因此使计算更为简便。

缓冲溶液的 pH 值随着稀释的变化一般用稀释值表示。当缓冲溶液的浓度为 c 时, 加入等体积纯水稀释, 稀释后与稀释前的 pH 值之差定义为稀释值, 以符号 $\Delta\text{pH}_{1/2}$ 表示。稀释值用公式表示为

$$\Delta\text{pH}_{1/2} = (\text{pH})_{c/2} - (\text{pH})_c$$

$\Delta\text{pH}_{1/2} > 0$, 表明缓冲溶液的 pH 值随稀释而增加; $\Delta\text{pH}_{1/2} < 0$, 表明缓冲溶液的 pH 值随稀释而减少。一般来说, 共轭酸碱浓度越大, 稀释值的绝对值越大。下面将弱酸电荷数 (Z) 不同的三种类型缓冲溶液 (pH 为 4.5~9.5) 的稀释值列于表 9-2 中, 以供参考。

例 9-1 用 0.10 mol/L 的 HAc 和 0.20 mol/L 的 NaAc 溶液等体积混合, 配制成 1 L 缓冲溶液, 求此缓冲溶液的 pH 值, 并分别计算在此缓冲溶液中加入 0.005 mol HCl, 0.005 mol NaOH 后, 该缓冲溶液的 pH 变化值。(已知 HAc 的 $\text{p}K_a = 4.75$)

解: (1) 原缓冲溶液的 pH 值

由于 HAc 溶液和 NaAc 溶液等体积混合, 所以在缓冲溶液中, HAc 和 NaAc 的浓度均

表 9-2 稀释值 (ΔpH_{1/2}, pH 值单位)

$c_{\text{总}}$ (mol/L)	$Z = -1$ (如 $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$)	$Z = 0$ (如 $\text{HAc} - \text{Ac}^-$)	$Z = +1$ (如 $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$)
0.002 5	0.040	0.007	-0.007
0.005	0.047	0.010	-0.010
0.01	0.065	0.013	-0.013
0.02	0.079	0.017	-0.017
0.025	0.082	0.019	-0.019
0.05	0.096	0.023	-0.023
0.1	0.105	0.028	-0.025

为它们原来浓度的 1/2, 即

$$[\text{HAc}] = \frac{0.10}{2} = 0.05 \text{ (mol/L)}$$

$$[\text{Ac}^-] = \frac{0.20}{2} = 0.10 \text{ (mol/L)}$$

$$\text{p}K_{\text{a}} = 4.75$$

代入公式 (9-2), 得

$$\text{pH} = 4.75 + \lg \frac{0.10}{0.05} = 4.75 + 0.30 = 5.05$$

(2) 加入 HCl 后缓冲溶液的 pH 变化值

加入 HCl 后, 加入的 H^+ 与溶液中的 Ac^- 结合生成 HAc, 故 HAc 的量增多, 同时 Ac^- 的量减少, 所以

$$[\text{HAc}] = \frac{0.05 + 0.005}{1} = 0.055 \text{ (mol/L)}$$

$$[\text{Ac}^-] = \frac{0.10 - 0.005}{1} = 0.095 \text{ (mol/L)}$$

代入公式 (9-2), 得

$$\text{pH} = 4.75 + \lg \frac{0.095}{0.055} = 4.75 + 0.24 = 4.99$$

缓冲溶液的 pH 值由原来的 5.05 减至 4.99, 其改变值为 0.06 pH 值单位。

(3) 加入 NaOH 后缓冲溶液的 pH 变化值

加入 NaOH 后, 缓冲溶液中 Ac^- 增多, HAc 减少, 所以

$$[\text{HAc}] = \frac{0.05 - 0.005}{1} = 0.045 \text{ (mol/L)}$$

$$[\text{Ac}^-] = \frac{0.10 + 0.005}{1} = 0.105 \text{ (mol/L)}$$

代入公式 (9-2), 得

$$\text{pH} = 4.75 + \lg \frac{0.105}{0.045} = 4.75 + 0.37 = 5.12$$

缓冲溶液的 pH 值由原来的 5.05 增至 5.12, 仅升高了 0.07 pH 值单位。

例 9-2 计算 40 ml 0.20 mol/L NH_4Cl 和 50 ml 0.10 mol/L NaOH 的混合溶液的 pH 值。

(已知 NH_3 的 $\text{p}K_{\text{b}} = 4.75$)

解：当两种溶液混合时， NH_4^+ 的一部分与 OH^- 反应生成 NH_3 ，形成 $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$ 缓冲系。

由 NH_3 的 $\text{p}K_{\text{b}} = 4.75$ 得： NH_4^+ 的 $\text{p}K_{\text{a}} = 9.25$ 。 NH_4^+ 和 NH_3 的物质的量分别为

$$n_{\text{NH}_4^+} = 0.20 \times 40 - 0.1 \times 50 = 3.0 \text{ (mmol)}$$

$$n_{\text{NH}_3} = 0.1 \times 50 = 5.0 \text{ (mmol)}$$

代入式 (9-2)，得

$$\text{pH} = 9.25 + \lg \frac{5.0}{3.0} = 9.25 + 0.22 = 9.47$$

二、缓冲溶液 pH 值计算公式的校正

实验表明，用式 (9-2)、式 (9-3) 或式 (9-4) 计算出的缓冲溶液的 pH 值只是近似值。为使计算值准确，并与测定值接近，应在式 (9-2) 中用 HB 和 B^- 的活度代替它们的平衡浓度，则式 (9-2) 可改写为

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \lg \frac{a_{\text{B}^-}}{a_{\text{HB}}} = \text{p}K_{\text{a}} + \lg \frac{[\text{B}^-] \cdot \gamma_{\text{B}^-}}{[\text{HB}] \cdot \gamma_{\text{HB}}} = \text{p}K_{\text{a}} + \lg \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]} + \lg \frac{\gamma_{\text{B}^-}}{\gamma_{\text{HB}}} \quad (9-5)$$

此式就是计算缓冲溶液 pH 值的校正公式，式中 γ_{HB} 和 γ_{B^-} 分别为溶液中 HB 和 B^- 的活度因子， $\lg \frac{\gamma_{\text{B}^-}}{\gamma_{\text{HB}}}$ 为校正因数。

活度因子与溶液的离子强度 (I) 和弱酸的电荷数有关，故校正因数也与溶液的离子强度和弱酸的电荷数有关。离子强度可根据缓冲溶液中各离子的浓度进行计算。表 9-3 列出不同弱酸电荷数 Z 的缓冲系的一些校正因数，以供参考。0℃~30℃ 与 20℃ 的校正因数基本相同。

表 9-3 不同 I 和 Z 时缓冲溶液的校正因数 (20℃)

I	$Z=0$	$Z=+1$	$Z=-1$	$Z=-2$
0.01	-0.04	+0.04	-0.13	-0.22
0.05	-0.08	+0.08	-0.25	-0.42
0.10	-0.11	+0.11	-0.32	-0.53

已知缓冲溶液的 I 和弱酸的 Z ，从表 9-3 查出校正因数，并与按式 (9-3) 或式 (9-4) 计算所得到的 pH 值相加，即得缓冲溶液准确的 pH 值。

例 9-3 取 0.10 mol/L NaH_2PO_4 和 0.050 mol/L NaOH 各 50 ml 组成混合溶液。假定混合后溶液的体积为 100 ml，求此缓冲溶液近似的和准确的 pH 值。

解：(1) 缓冲溶液的近似 pH 值

当两种溶液混合时， H_2PO_4^- 的一部分与 OH^- 反应生成 HPO_4^{2-} 。 H_2PO_4^- 与 HPO_4^{2-} 组成 $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$ 缓冲系。 H_2PO_4^- 的 $\text{p}K_{\text{a}} = 7.21$ 。 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 的物质的量分别为

$$n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 0.10 \times 50 - 0.05 \times 50 = 2.5 \text{ (mmol)}$$

$$n_{\text{HPO}_4^{2-}} = 0.05 \times 50 = 2.5 \text{ (mmol)}$$

代入式 (9-4) 得

$$\text{pH} = 7.21 + \lg \frac{2.5}{2.5} = 7.21$$

(2) 缓冲溶液的准确 pH 值

在溶液中 Na^+ , H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 的浓度分别为

$$c_{\text{Na}^+} = (0.10 \times 50 + 0.05 \times 50) / 100 = 0.075 \text{ (mol/L)}$$

$$c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 2.5 / 100 = 0.025 \text{ (mol/L)}$$

$$c_{\text{HPO}_4^{2-}} = 2.5 / 100 = 0.025 \text{ (mol/L)}$$

此缓冲溶液的离子强度为

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2 = \frac{1}{2} \times [0.075 \times 1^2 + 0.025 \times (-1)^2 + 0.025 \times (-2)^2] = 0.10$$

此缓冲溶液的 I 为 0.10, 弱酸 H_2PO_4^- 的 Z 为 -1 , 查表 9-3 得校正因数为 -0.32 。因此, 缓冲溶液准确的 pH 值为

$$\text{pH} = 7.21 + (-0.32) = 6.89$$

此准确计算值与实际用 pH 计测定值 6.86 相当接近。

三、影响缓冲溶液 pH 值的主要因素

由前面的讨论可知:

(1) 缓冲溶液的 pH 值首先取决于弱酸的解离常数 (K_a) 值。缓冲系弱酸的 K_a 值是决定缓冲溶液 pH 值的主要因数。 K_a 值的大小取决于组成缓冲系的物质的本性。

(2) 同一缓冲系的缓冲溶液, $\text{p}K_a$ 值一定, 其 pH 值随着缓冲比的改变而改变。当缓冲比等于 1 时, 缓冲溶液的 pH 值等于 $\text{p}K_a$ 值。但 K_a 值对缓冲溶液 pH 值的影响比缓冲比的影响更显著, 这是因为缓冲比处于对数项内。

(3) 温度发生变化, 缓冲溶液的 pH 值也会发生变化, 所以温度对缓冲溶液的 pH 值有影响。温度一方面通过影响弱酸的 K_a 值, 从而影响缓冲溶液的 pH 值; 另一方面, 温度还会影响水的离子积常数 (K_w) 和溶液中离子的活度因子。所以, 温度对缓冲溶液的影响是比较复杂的, 在这里不进行深入讨论。

(4) 缓冲溶液加水稀释时, c_{B^-} 与 c_{HB} 的比值不变, 则由式 (9-3) 计算出的 pH 值也不变。但因稀释而引起溶液离子强度改变, 使 HB 和 B^- 的活度因子受到不同程度的影响, 因此缓冲溶液的 pH 值也随之有微小的改变。

第三节 缓冲容量和缓冲范围

一、缓冲容量

(一) 缓冲容量的概念

任何缓冲溶液的缓冲能力都是有一定限度的。对于每一种缓冲溶液而言,只有加入少量的强酸或强碱时,才能起到抗酸或抗碱的作用,使其 pH 值基本不变。如果外加强酸或强碱的量过大,接近缓冲溶液中抗酸成分或抗碱成分的量时,溶液对酸或碱的抵抗能力就基本消失,从而失去缓冲能力。不同的缓冲溶液的缓冲能力是不同的。早在 1922 年, Slyke 提出用缓冲容量 (buffer capacity, β) 作为衡量缓冲能力大小的量度,亦称缓冲指数。通常缓冲容量用单位体积缓冲溶液的 pH 值改变 1 个单位时,所需加一元强酸或一元强碱的物质的量表示,用微分式定义为

$$\beta = -\frac{1}{V} \frac{dn_a}{d(\text{pH})} = \frac{1}{V} \frac{dn_b}{d(\text{pH})} \quad (9-6)$$

式中 V 是缓冲溶液的体积,单位为 L 或 ml; n_a 和 n_b 分别代表一元强酸或一元强碱的物质的量; $d(\text{pH})$ 表示 pH 的改变值。由于 β 总是保持正值,而 pH 则随酸的加入而降低,故第一个等式前须加负号。在同样的 $dn_{a(b)}$ 和 V 的条件下, pH 改变值的绝对值愈小,则 β 值愈大,缓冲溶液的缓冲能力愈强。

(二) 影响缓冲容量的主要因素

从式 (9-6) 可以用数学方法推导出缓冲容量与缓冲溶液的总浓度 ($c_{\text{总}} = [\text{HB}] + [\text{B}^-]$) 及 $[\text{B}^-]/[\text{HB}]$ 的关系*

$$\beta = 2.303 \times [\text{HB}][\text{B}^-] / c_{\text{总}} \quad (9-7)$$

式 (9-7) 表明,缓冲容量与缓冲溶液的总浓度 $c_{\text{总}}$ 及抗酸成分 B^- 的平衡浓度、抗碱成分 HB 的平衡浓度有关。由于 $[\text{B}^-]$ 及 $[\text{HB}]$ 决定的缓冲比影响缓冲溶液的 pH 值,所以缓冲容量随缓冲溶液 pH 值的变化而变化。这种变化关系如图 9-1 所示。

图 9-1 中的曲线是根据这些缓冲溶液的各 pH 值与其实验测得的相应缓冲容量数据绘制的。分析图中曲线,可以得到以下规律:

(1) 缓冲溶液的总浓度对 β 值的影响。同一缓冲系的缓冲溶液 (如曲线 b 和 c), 缓冲比一定时,总浓度越大,其 β 值越大。这种关系从式 (9-7) 很容易得到解释。 $c_{\text{总}}$ 增大时, $[\text{B}^-]$ 和 $[\text{HB}]$ 都以相同的倍数增大,分式的值也以相同的倍数增大。

* 式 (9-7) 的推导较复杂,可参看有关参考文献。 www.ertongbook.com