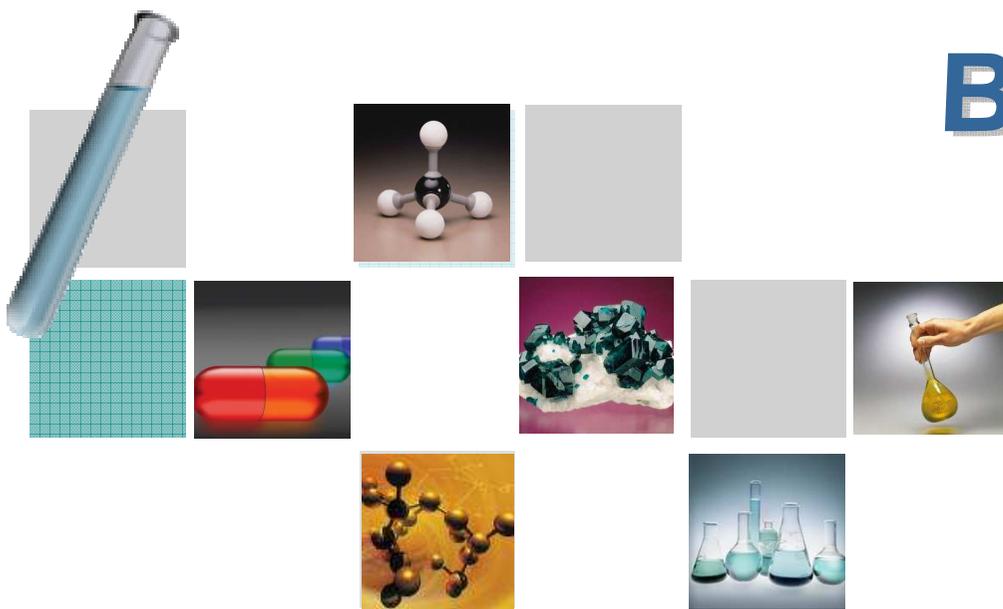




昆明医学院
KUNMING MEDICAL COLLEGE

缓冲溶液

Buffer Solution



精品课程《医学化学》——基础化学



本章要求

- 掌握缓冲溶液的概念、组成和作用原理
- 掌握缓冲溶液pH近似计算公式
- 熟悉缓冲容量和缓冲溶液的配制方法
- 熟悉血液中的缓冲系

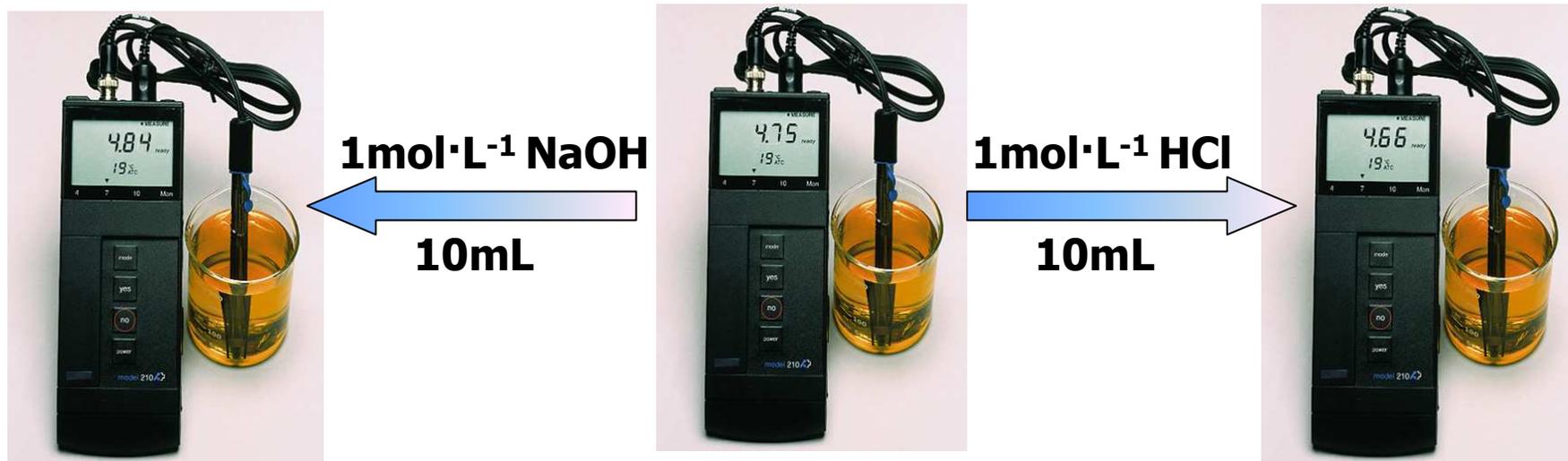




§ 1. 缓冲溶液及缓冲机制

一、缓冲溶液

实验：HAc(0.1mol)和NaAc (0.1mol)混合溶液1L



$$\Delta \text{pH} = 0.09$$





1、缓冲溶液（**buffer solution**）：

能够抵抗外来少量强酸、强碱及稀释而保持其**pH**值基本不变的溶液。

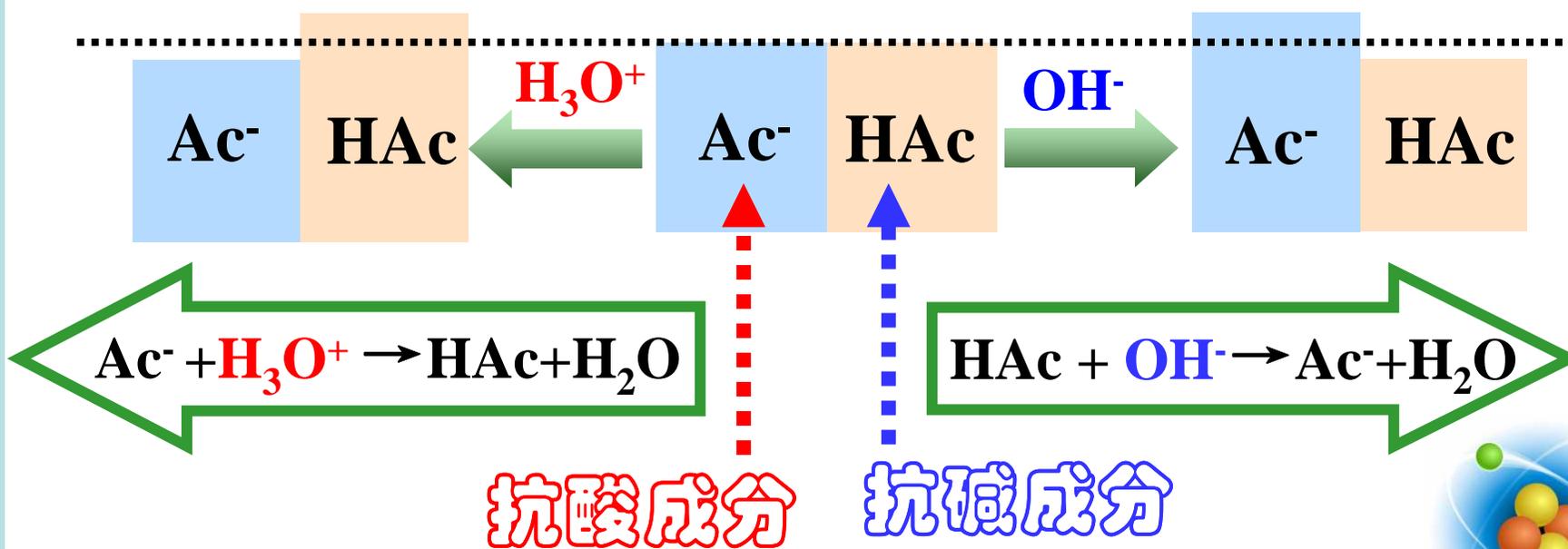
2、缓冲作用（**buffer action**）：

缓冲溶液对强酸、强碱及稀释的抵抗作用。





二、缓冲机制





结论: 缓冲作用是在有足量的抗酸成分和抗碱成分存在的缓冲体系中，通过共轭酸碱对间质子转移平衡的移动来实现的



共轭酸

(conjugate acid)

共轭碱

(conjugate base)

抗碱成分

(anti-base component)

抗酸成分

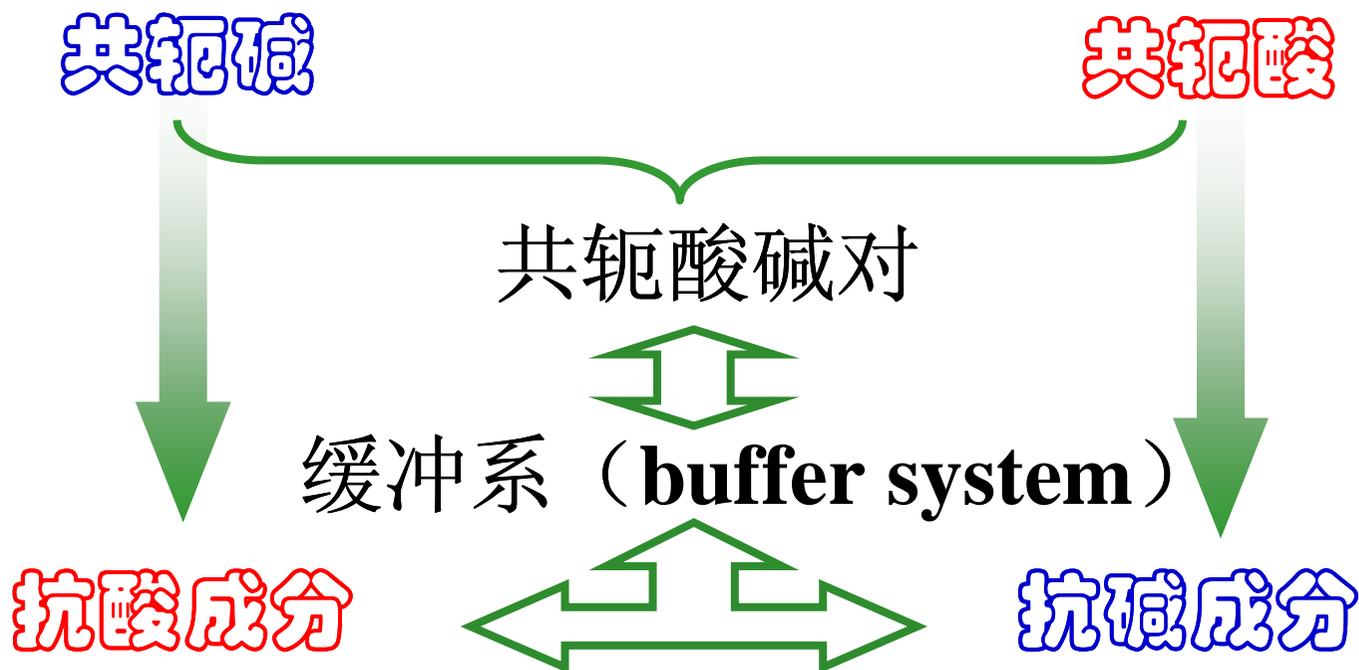
(anti-acid component)





三、缓冲溶液的组成

缓冲溶液是由具有足够浓度、适当比例的共轭酸碱对组成的





常用缓冲系

缓冲对	抗碱成分	抗酸成分	pK_a	缓冲范围
HAc~NaAc	HAc	Ac ⁻	4.75	3.7~5.6
H ₂ CO ₃ ~NaHCO ₃	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	6.37	
H ₃ BO ₃ ~NaH ₂ BO ₃	H ₃ BO ₃	H ₂ BO ₃ ⁻	9.14	8.0~10.0
H ₃ PO ₄ ~NaH ₂ PO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	2.12	1.1~3.1
NH ₄ Cl~NH ₃	NH ₄ ⁺	NH ₃	9.25	8.0~11.0
NaHCO ₃ ~Na ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	10.25	9.2~11.0
NaH ₂ PO ₄ ~Na ₂ HPO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	7.21	5.8~8.0
Na ₂ HPO ₄ ~Na ₃ PO ₄	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	12.32	





§ 2. 缓冲溶液pH值的计算



$$K_a = \frac{[\text{B}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HB}]}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{[\text{HB}]}{[\text{B}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$$





$$[\text{HB}] \approx c(\text{HB}), [\text{B}^-] \approx c(\text{B}^-)$$

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

缓冲比

$$c_{\text{B}} = \frac{n_{\text{B}}}{V}$$

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

$$c(\text{HB}) = c(\text{B}^-)$$

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





例： 在500mL $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 中，加入4.78g NH_4Cl 固体，配制1升缓冲溶液，求此缓冲溶液的pH。已知： $\text{p}K_b(\text{NH}_3)=4.75$

解： $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+)=14-4.75=9.25$

$$\begin{aligned}\text{pH} &= \text{p}K_a + \lg \frac{n(\text{NH}_3)}{n(\text{NH}_4^+)} \\ &= 9.25 + \lg \frac{0.2 \times 0.5}{\frac{4.78}{53.5}} = 9.30\end{aligned}$$





例：柠檬酸 (H_3Cit) 及其盐是一种供细菌培养的常用缓冲系。用 $0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaH_2Cit 溶液与 $0.050\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 等体积混合，求此缓冲溶液的 pH 值。已知： H_3Cit 的 $\text{p}K_{\text{a}1}=3.13$ ， $\text{p}K_{\text{a}2}=4.76$ ， $\text{p}K_{\text{a}3}=6.40$

分析： $\text{NaH}_2\text{Cit} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{HCit} + \text{H}_2\text{O}$



buffer solution





解:
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c(\text{HCit}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{Cit}^-)}$$



$$= 4.76 + \lg \frac{0.025}{0.025}$$

$$= 4.76$$





例： pH 接近于7.0的磷酸盐缓冲溶液常用来培养酶，某种酶仅能存在于pH为6.90 ~7.15的培养液中。求含有 $0.225\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HPO_4^{2-} 和 $0.330\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2PO_4^- 的溶液的pH。

若在250mL该溶液中分别加入0.005mol HCl及0.60g NaOH固体，酶会分解吗？

已知： H_3PO_4 的 $\text{p}K_{\text{a}1}=2.16$, $\text{p}K_{\text{a}2}=7.21$,
 $\text{p}K_{\text{a}3}=12.32$





$$\begin{aligned}\text{解: } \text{pH} &= \text{p}K_{a_2} + \lg \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} \\ &= 7.21 + \lg \frac{0.225}{0.330} \\ &= 7.04\end{aligned}$$

加入0.005mol HCl:

$$c(\text{HCl}) = \frac{0.005}{0.25} = 0.02(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$





$$\text{pH} = \text{p}K_{a_2} + \lg \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = 7.21 + \lg \frac{0.225 - 0.02}{0.330 + 0.02}$$
$$= 6.98$$

加入 0.6g NaOH: $c(\text{OH}^-) = \frac{0.6/40}{0.25} = 0.06(\text{M})$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a_2} + \lg \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = 7.21 + \lg \frac{0.225 + 0.06}{0.330 - 0.06}$$
$$= 7.23$$





练习8：计算下列溶液的pH值。

① $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc和 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc以体积比1: 2混合

② $0.50\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_3 和 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液等体积混合。

③ 若在1L混合溶液②中加入9.5克 MgCl_2 固体，是否有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 生成？

已知： $\text{p}K_a(\text{HAc}) = 4.75$ ； $\text{p}K_b(\text{NH}_3) = 4.75$

$K_{sp}, \text{Mg}(\text{OH})_2 = 1.2 \times 10^{-11}$





§ 3. 缓冲容量

一、缓冲容量 (buffer capacity)

$$\beta = \frac{dn_{a(b)}}{V|dpH|}$$

二、影响缓冲容量的因素

$$\beta = 2.303 \frac{[\text{HB}]}{[\text{HB}] + [\text{B}^-]} \times \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}] + [\text{B}^-]} \times ([\text{HB}] + [\text{B}^-])$$

缓冲比

总浓度



1、总浓度的影响

缓冲溶液	$c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c(\text{HPO}_4^{2-})$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	缓冲比	$c_{\text{总}}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	β
I	0.1	0.1	1	0.2	0.12
II	0.01	0.01	1	0.02	0.012

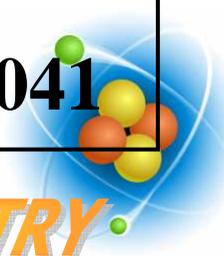
结论：同一缓冲系的缓冲溶液，缓冲比一定，总浓度越大，缓冲容量越大





2、缓冲比的影响

缓冲溶液	$c(\text{Ac}^-)$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\text{HAc})$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	缓冲比	$c_{\text{总}}$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	β
I	0.02	0.18	1:9	0.20	0.041
II	0.04	0.16	1:4	0.20	0.074
III	0.05	0.15	1:3	0.20	0.086
IV	0.10	0.10	1:1	0.20	0.115
V	0.15	0.05	3:1	0.20	0.086
VI	0.16	0.04	4:1	0.20	0.074
VII	0.18	0.02	9:1	0.20	0.041





结论： 同一缓冲系的缓冲溶液，总浓度一定，缓冲比越趋近于1，缓冲容量越大；
当缓冲比等于1，即 $\text{pH} = \text{p}K_a$ 时，缓冲容量最大

三、有效缓冲范围（**buffer effective range**）

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$$





§ 4. 缓冲溶液的配制

一、配制原则

- 1、选择适当的缓冲系：所配溶液的pH应在所选缓冲系的有效缓冲范围($pK_a \pm 1$)内，尽量接近弱酸的 pK_a
- 2、具有适当的总浓度： $0.050 \sim 0.20 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为宜
- 3、计算所需缓冲系的量
- 4、校准





二、配制方法

1、用同浓度的共轭酸和共轭碱直接混合

 如何配制pH= 4.50的缓冲溶液1L?

思路：①选择缓冲系：因为HAc的 $pK_a = 4.75$ ，最接近所配缓冲溶液的pH，故选用HAc~Ac⁻缓冲系

②确定总浓度：选用 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HAc和 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaAc溶液





解:
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{V(\text{Ac}^-)}{V(\text{HAc})}$$

$$4.5 = 4.75 + \lg \frac{V(\text{Ac}^-)}{1000 - V(\text{HAc})}$$

$$V(\text{Ac}^-) = 360 \text{ (mL)}$$

$$\begin{aligned} V(\text{HAc}) &= 1000 - 360 \\ &= 640 \text{ (mL)} \end{aligned}$$





2、在过量的弱酸（弱碱）溶液中加入一定量的强碱（强酸），利用剩余的弱酸（弱碱）和反应生成的弱酸的共轭碱（弱碱的共轭酸）构成缓冲对





 用某二元弱酸 H_2B 配制 $\text{pH}=6.00$ 的缓冲溶液，应在 450mL $c(\text{H}_2\text{B})=0.100\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中加入 $0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液多少毫升？（忽略溶液体积变化）已知： H_2B 的 $\text{p}K_{a1}=1.52$ ； $\text{p}K_{a2}=6.30$

思路：① H_2B 的 $\text{p}K_{a1}=1.52$ ； $\text{p}K_{a2}=6.30$ ，配制 $\text{pH}=6.00$ 的缓冲溶液，应选用 $\text{HB} \sim \text{B}^{2-}$ 缓冲系

② H_2B 与 NaOH 完全反应生成 NaHB ，生成的 NaHB 与 NaOH 部分反应，形成 $\text{HB} \sim \text{B}^{2-}$ 缓冲系

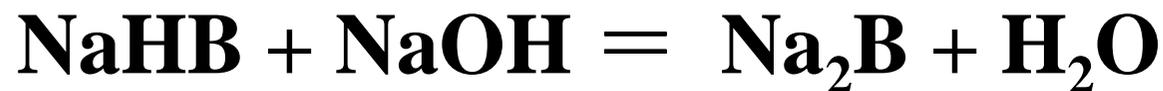


$$0.1 \times 0.45 \quad 0.1x \quad 0.1 \times 0.45$$

H_2B 完全反应需 NaOH ： $x = 0.45 \text{ (L)} = 450 \text{ (mL)}$

设：与 NaHB 部分反应的 NaOH 的体积为 $y \text{ L}$,

则：



$$0.1y \quad 0.1y \quad 0.1y$$

剩余的 NaHB 为： $0.1 \times 0.45 - 0.1y$





$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \lg \frac{c(\text{B}^{2-})}{c(\text{HB}^-)}$$

$$6.00 = 6.30 + \lg \frac{0.1y}{0.1 \times 0.45 - 0.1y}$$

$$y = 0.15 \text{ (L)} = 150 \text{ (mL)}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{共需NaOH} : x + y &= 150 + 450 \\ &= 600 \text{ (mL)} \end{aligned}$$





§ 5. 血液中的缓冲系

一、人体血液的pH范围： **7.40 ± 0.05**

二、血液中的多种缓冲系

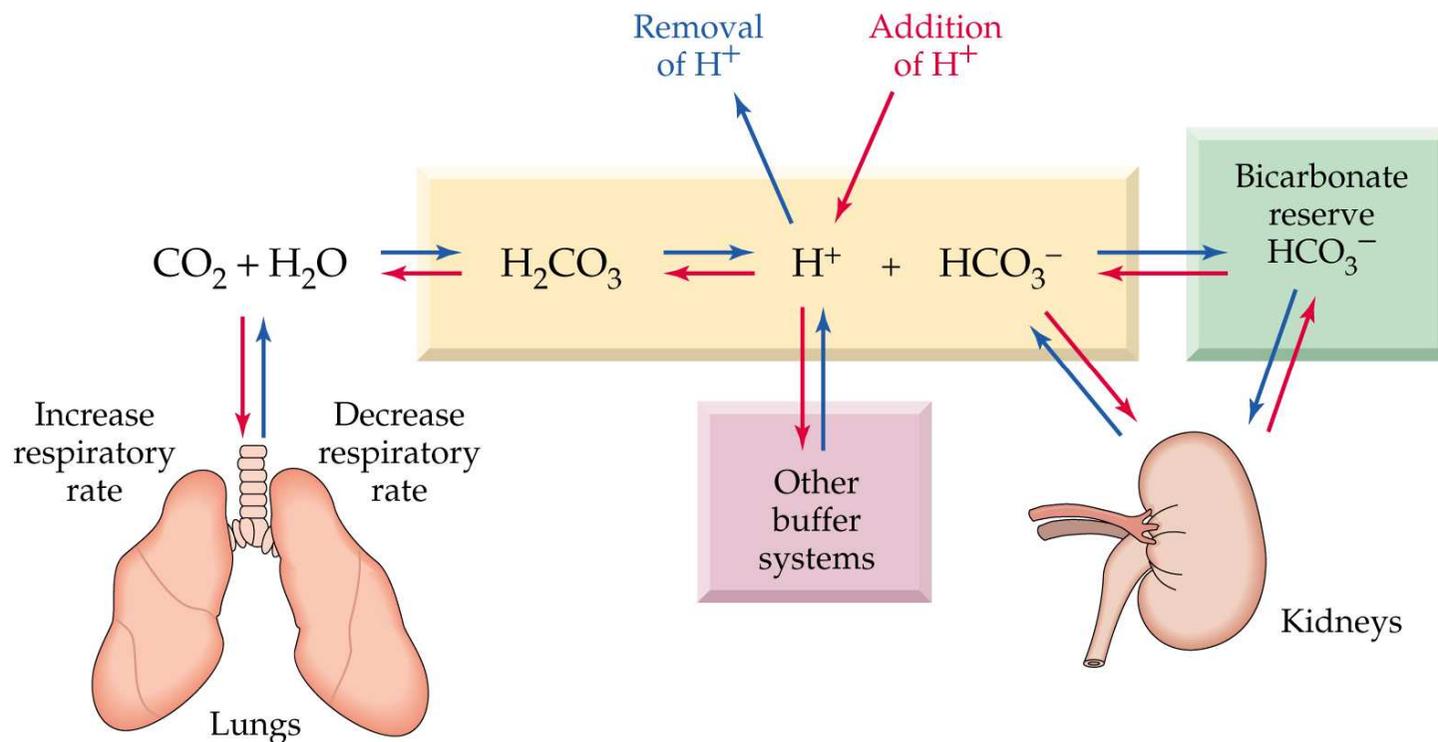
1、血浆： $\text{H}_2\text{CO}_3 \sim \text{HCO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^- \sim \text{HPO}_4^{2-}$ 、
H-血浆蛋白 \sim Na-血浆蛋白

2、红细胞： $\text{H}_2\text{CO}_3 \sim \text{HCO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^- \sim \text{HPO}_4^{2-}$ 、
HHb(血红蛋白) \sim KHb
HHbO₂(氧合血红蛋白) \sim KHbO₂





三、血液正常pH值的维持



血液pH值的维持是血液中多种缓冲系的缓冲作用和肺、肾的调节作用的共同结果