

请全体同学交作业！

作业

第3章：19, 22-24

本周答疑

周四10:00—12:00

除了布置的作业外，其他能做的思考题与习题也可以做了！

先做好课本的例题、思考题与习题！

预习

第3章 至篇210

第3章 酸碱平衡与酸碱滴定法

3.1 酸碱反应及其平衡常数

3.2 酸度对弱酸(碱)形态分布的影响

3.3 酸碱溶液的 H^+ 浓度计算

3.4 氨基酸与蛋白质的酸碱平衡

3.5 酸碱缓冲溶液

3.6 滴定分析法概述

3.7 酸碱滴定曲线及终点的确定

3.8 酸碱滴定法的应用

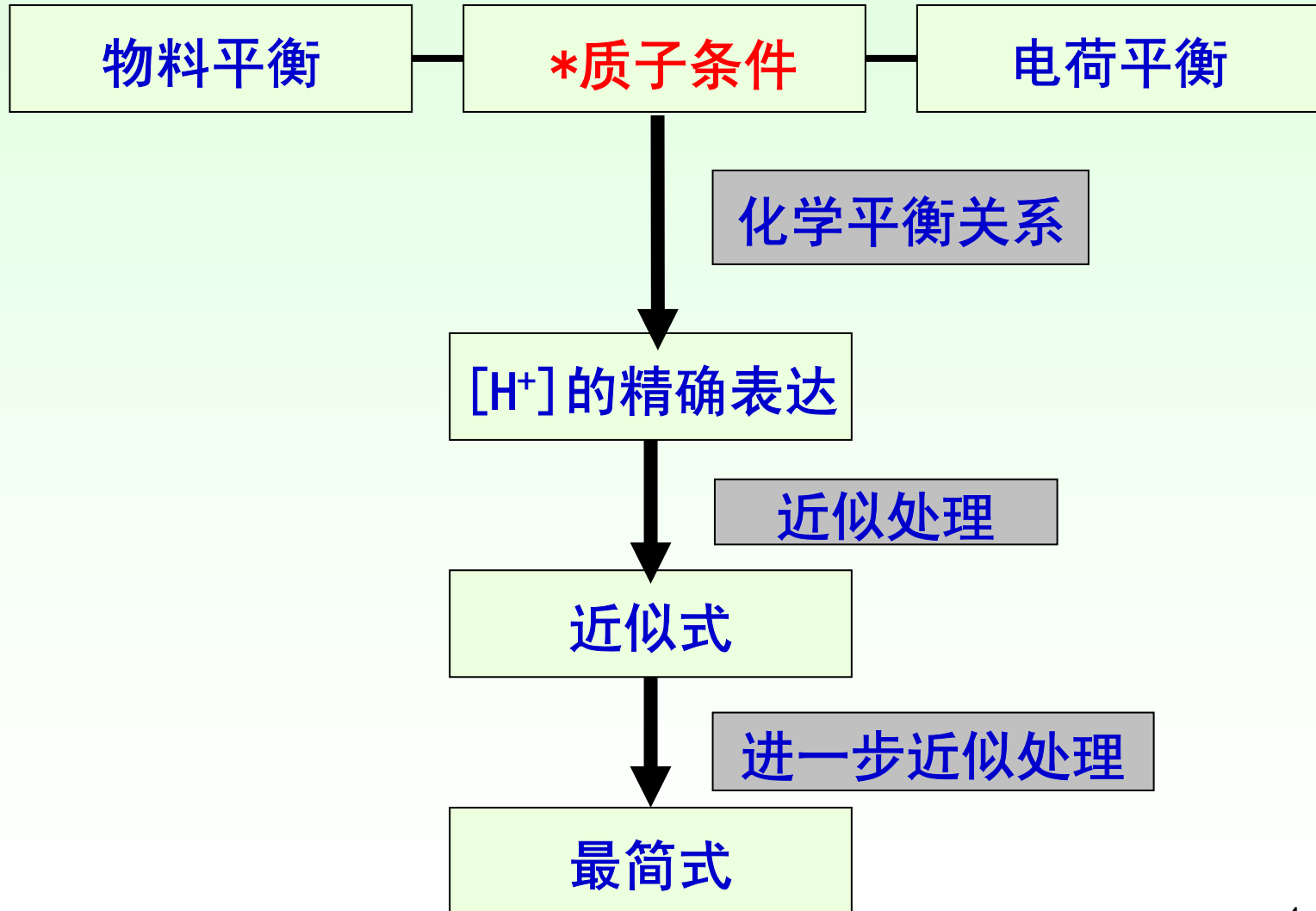
3.3 酸碱溶液的 H^+ 浓度计算

代数法（解析法）

作图法

数值方法（计算机法）

代数法思路



质子条件式的写法

1. 先选零水准(一般选择大量存在、参与质子转移的物质).
2. 将零水准得质子后的形式写在等式的**左边**, 失质子后的形式写在等式的**右边**.
3. 有关浓度项前乘上得失质子数.

常用酸碱溶液的质子条件式

物质	零水准	质子条件式 (PCE)
HA	HA, H ₂ O	$[H^+] = [A^-] + [OH^-]$
A ⁻	A ⁻ , H ₂ O	$[H^+] + [HA] = [OH^-]$
*HA ⁻ (两性物)	HA ⁻ , H ₂ O	$[H_2A] + [H^+] = [A^{2-}] + [OH^-]$
H ₂ A	H ₂ A, H ₂ O	$[H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$
H ₂ O	H ₂ O	$[H^+] = [OH^-]$

1.一元弱酸(HA)溶液的[H⁺]的计算

质子条件式: $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$

代入平衡关系式 $[H^+] = \frac{K_a [HA]}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$

精确表达式: $[H^+] = \sqrt{K_a [HA] + K_w}$

若将 $[HA] = \frac{c_a \cdot [H^+]}{[H^+] + K_a}$ 代入精确表达式

展开得一元三次方程

$$[H^+]^3 + K_a [H^+]^2 - (K_a c_a + K_w) [H^+] - K_a K_w = 0$$

精确式：
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a[\text{HA}] + K_w}$$

若： $K_a \cdot c > 20K_w (10^{-12.7})$ ，忽略 K_w (即忽略水的酸性)

$$[\text{HA}] = c_a - [\text{A}^-] = c_a - ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) \approx c_a - [\text{H}^+]$$

得近似式：
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a (c_a - [\text{H}^+])}$$

展开： $[\text{H}^+]^2 + K_a[\text{H}^+] - c_a \cdot K_a = 0$

若 $\alpha < 0.05$ ，即 $\frac{K_a}{c_a} < 2.5 \times 10^{-3}$ ，则 $c_a - [\text{H}^+] \approx c_a$

得最简式：

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a}$$

例3.5 计算 $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Cl}_2\text{CHCOOH}$ 溶液的pH.

解: $\text{p}K_a(\text{Cl}_2\text{CHCOOH})=1.26$

$$K_a \cdot c = 10^{-1.26} \times 0.20 = 10^{-1.96} \gg 20K_w$$

$$K_a/c = 10^{-1.26}/0.20 = 10^{-0.56} > 2.5 \times 10^{-3}$$

故应用近似式:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a(c_a - [\text{H}^+])}$$

解一元二次方程: $[\text{H}^+] = 10^{-1.09}$, 则 $\text{pH} = 1.09$

如不考虑酸的离解(用最简式: $\text{pH} = 0.98$),

则 $E_r = 29\%$

例 计算 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ **HCN** 溶液的 pH.

解: $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HCN})=9.31$

$$K_{\text{a}} \cdot c = 10^{-9.31} \times 1.0 \times 10^{-4} = 10^{-13.31} < 20K_{\text{w}}$$

$$K_{\text{a}}/c = 10^{-9.31}/(1.0 \times 10^{-4}) = 10^{-5.31} < 2.5 \times 10^{-3}$$

故应用近似式: $[\text{H}^{+}] = \sqrt{K_{\text{a}}c_{\text{a}} + K_{\text{w}}}$

2. 一元弱碱(A⁻)溶液的[OH⁻] 计算

质子条件: $[H^+] + [HA] = [OH^-]$

引入平衡关系: $[OH^-] = \frac{K_b[A^-]}{[OH^-]} + \frac{K_w}{[OH^-]}$

精确表达式:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b[A^-] + K_w}$$

若: $K_b \cdot c_b > 20K_w (10^{-12.7})$, 忽略 K_w (水的碱性)

近似式: $[OH^-] = \sqrt{K_b(c_b - [OH^-])}$

若 $\alpha < 0.05$, (即 $K_b/c_b < 2.5 \times 10^{-3}$)

则 $c_b - [OH^-] \approx c_b$, (即 $[A^-] \approx c_b$)

最简式: $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c_b}$

思路二

质子条件: $[\text{H}^+] + [\text{HA}] = [\text{OH}^-]$

引入平衡关系:

$$[\text{H}^+] + \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_a} = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

精确表达式:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{1 + [\text{A}^-]/K_a}}$$

近似式: $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{[\text{A}^-]}} = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{c_b - [\text{OH}^-]}}$

最简式: $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{c_b}}$

3. 两性物(HA^-)溶液的 $[\text{H}^+]$ 计算

质子条件: $[\text{H}_2\text{A}] + [\text{H}^+] = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$

平衡关系:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{K_{a_1}} + [\text{H}^+] = \frac{K_{a_2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

精确表达式:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_2}[\text{HA}^-] + K_w}{1 + [\text{HA}^-]/K_{a_1}}}$$

精确表达式:
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_2} [\text{HA}^-] + K_w}{1 + [\text{HA}^-] / K_{a_1}}}$$

若: $K_{a_1} \gg K_{a_2}$, $[\text{HA}^-] \approx c(\text{HA})$

(若 $\Delta \text{p}K_a \geq 3.2$, 则 $\alpha \leq 5\%$) ?

又: $K_{a_2} \cdot c(\text{HA}^-) > 20K_w$, 得

近似式:
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_2} \cdot c(\text{HA}^-)}{1 + c(\text{HA}^-) / K_{a_1}}}$$

近似式:
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_2} \cdot c(\text{HA}^-)}{1 + c(\text{HA}^-)/K_{a_1}}}$$

如果 $c(\text{HA}^-)/K_{a_1} > 20$, 则“1”可略, 得

最简式:
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}$$

(若 $c/K_{a_1} > 20$, $K_{a_2} \cdot c > 20K_w$, 即使 K_{a_1} 与 K_{a_2} 相近, 也可使用最简式计算)

例3.7 计算 $0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaHCO_3 溶液的pH.

解: $\text{p}K_{\text{a}_1} = 6.38$, $\text{p}K_{\text{a}_2} = 10.25$

$$\Delta\text{p}K_{\text{a}} = 3.87 > 3.2, [\text{HA}^-] \approx c(\text{HA}^-)$$

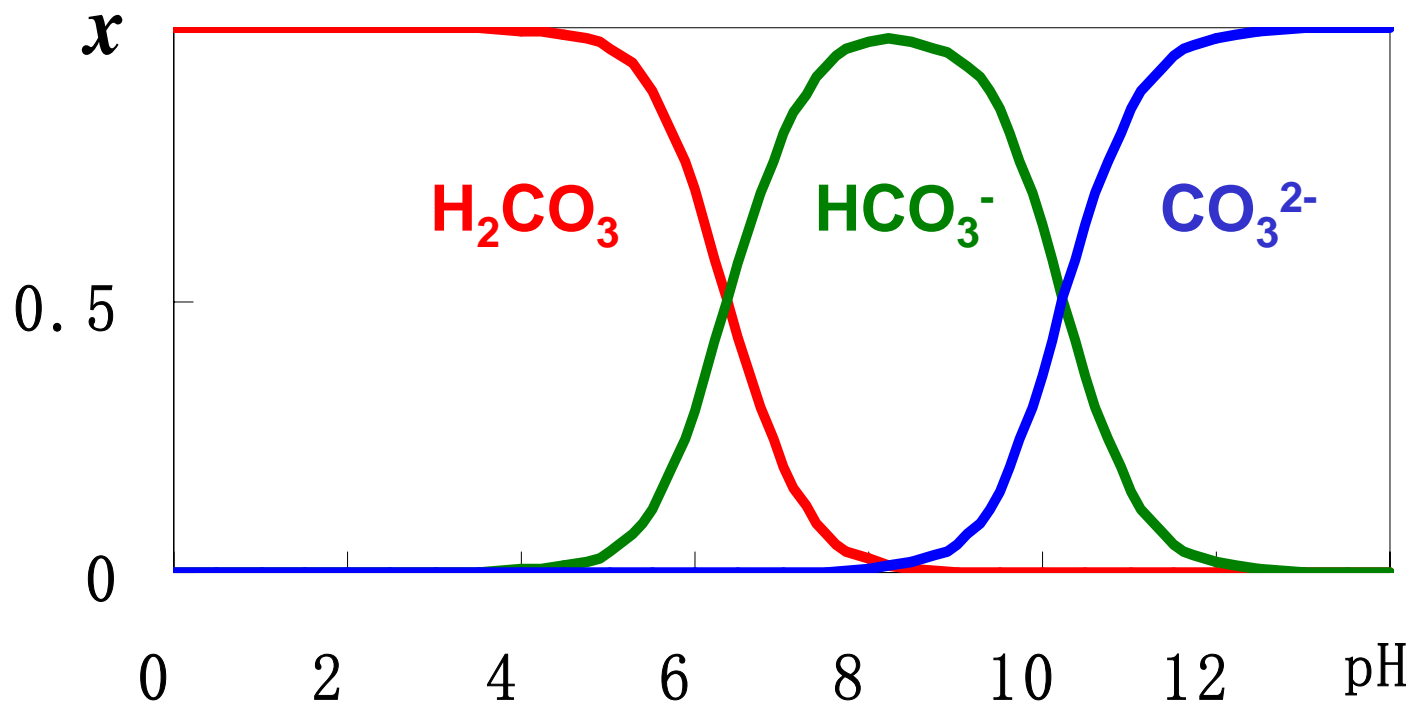
$$K_{\text{a}_2} \cdot c = 10^{-10.25} \times 0.050 = 10^{-11.55} > 20K_{\text{w}}$$

$$c/K_{\text{a}_1} = 0.050/10^{-6.38} = 10^{5.08} \gg 20$$

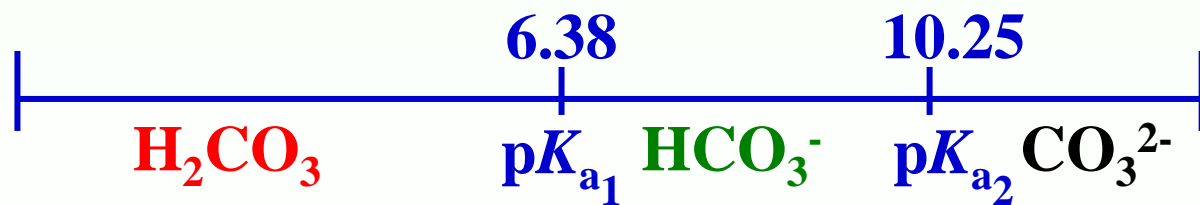
故可用最简式:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{a}_1} \cdot K_{\text{a}_2}} = 10^{-8.32} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 8.32$$

H_2CO_3 的 x -pH图



H_2CO_3 的
优势区域图



$$\Delta\text{p}K_a = 3.87$$

例3.8 计算 $0.033 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ 溶液的pH.

$$\text{p}K_{\text{a}_1} \sim \text{p}K_{\text{a}_3}: 2.16, 7.21, 12.32$$

解: $K_{\text{a}_3} \cdot c = 10^{-12.32} \times 0.033 = 10^{-13.80} \approx K_{\text{w}}$

$$c/K_{\text{a}_2} = 0.033/10^{-7.21} = 10^{5.73} \gg 20$$

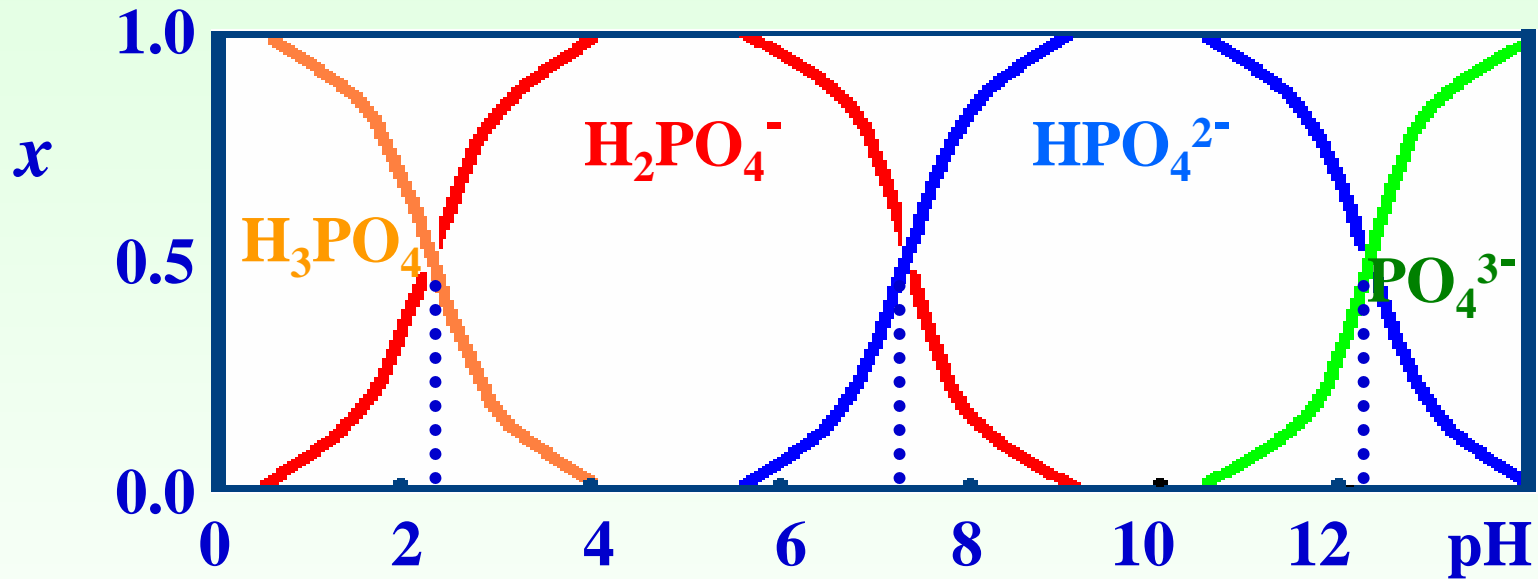
故:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{a}_3} \cdot c + K_{\text{w}}}{c/K_{\text{a}_2}}} = 10^{-9.66}$$

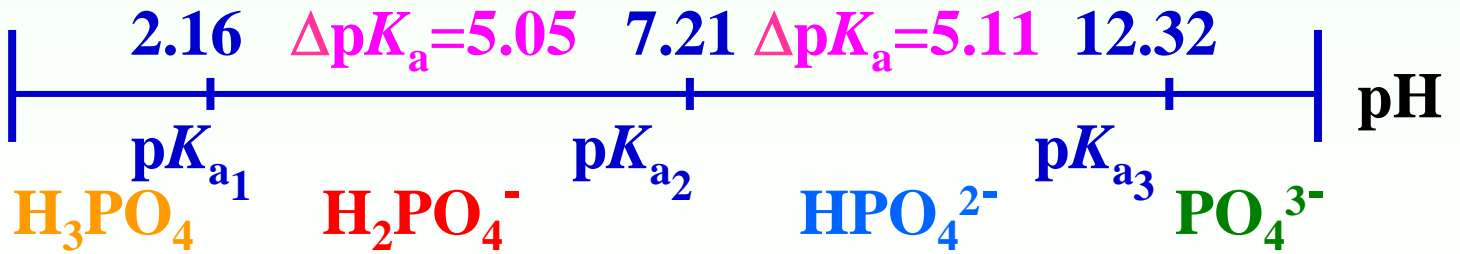
pH = 9.66

(若用最简式, $\text{pH} = 9.77, E_{\text{r}} = 22\%$)

磷酸(H_3A)的 x -pH图



磷酸的优
势区域图



4. 弱碱(A^-)+弱酸(HB) 溶液的pH($K_a(HA) > K_a(HB)$)

质子条件: $[H^+] + [HA] = [B^-] + [OH^-]$

精确表达式: $[H^+] = \sqrt{\frac{K_a(HB) \cdot [HB] + K_w}{1 + [A^-]/K_a(HA)}}$

近似式: $[H^+] = \sqrt{\frac{K_a(HB) \cdot [HB]}{[A^-]/K_a(HA)}}$

最简式: $[H^+] = \sqrt{\frac{K_a(HB) \cdot K_a(HA) \cdot c(HB)}{c(A^-)}}$

若 $c(HB)=c(A^-)$,

(与两性物相同) $[H^+] = \sqrt{K_a(HB) \cdot K_a(HA)}$

例 计算 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ac}^- + 0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3$ 溶液的pH.

解:

$$K_a(\text{HAc}) = 10^{-4.76}, K_a(\text{H}_3\text{BO}_3) = 10^{-9.24}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a(\text{H}_3\text{BO}_3) \cdot K_a(\text{HAc}) \cdot c(\text{H}_3\text{BO}_3)}{c(\text{Ac}^-)}}$$

$$\text{pH} = 6.85$$

5. 多元弱酸(碱)溶液的 $[H^+]$ 计算

以二元弱酸(H_2A)为例

质子条件: $[H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$

$$[H^+] = \frac{K_{a_1} [H_2A]}{[H^+]} + \frac{2K_{a_1} K_{a_2} [H_2A]}{[H^+]^2}$$

精确式:

$$[H^+] = \sqrt{K_{a_1} [H_2A] \left(1 + \frac{2K_{a_2}}{[H^+]}\right)}$$

若 $2K_{a_2}/[H^+] \leq 0.05$, 则该项可略.

近似式:

$$[H^+] = \sqrt{K_{a_1} [H_2A]}$$

以下与一元弱酸的计算方法相同. 大部分多元弱酸均可按一元弱酸处理, 忽略第二步及以后各步的离解.

6. 强酸(HCl)、 强碱(NaOH)溶液的[H⁺]计算

强酸(HCl)

质子条件: $[\text{H}^+] = c(\text{HCl}) + [\text{OH}^-]$

一般情况: $[\text{H}^+] = c(\text{HCl})$

强碱(NaOH)

质子条件: $[\text{H}^+] + c(\text{NaOH}) = [\text{OH}^-]$

一般情况: $[\text{OH}^-] = c(\text{NaOH})$

7. 强碱(NaOH) + 一元弱碱(A⁻) 溶液的[H⁺]计算

质子条件:

$$[\text{H}^+] + [\text{HA}] + c(\text{NaOH}) = [\text{OH}^-]$$

近似式:

$$[\text{OH}^-] = c(\text{NaOH}) + \frac{K_b \cdot c_b}{K_b + [\text{OH}^-]} + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

忽略弱碱的离解:

最简式: $[\text{OH}^-] \approx c(\text{NaOH})$

例 3.10 计算20.00 mL 0.1000 mol·L⁻¹ HA (pK_a=7.00) + 20.04 mL 0.1000 mol·L⁻¹ NaOH的pH.

解:
$$c_{A^-} = \frac{0.1000 \times 20.00}{20.00 + 20.04} = 10^{-1.30} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{0.1000 \times 0.04}{20.00 + 20.04} = 10^{-4.00} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

先按最简式 $[\text{OH}^-] = c_{\text{NaOH}} = 10^{-4.00} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$[\text{HA}] = \frac{c_{A^-} K_b}{K_b + [\text{OH}^-]} = \frac{10^{-1.30} \times 10^{-7.00}}{10^{-7.00} + 10^{-4.00}} = 10^{-4.30} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

弱碱A-解离的
OH-不能忽略

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-1.30} \times 10^{-7.00}}{10^{-7.00} + [\text{OH}^-]} + 10^{-4.00}$$

解方程得

$$[\text{OH}^-] = 10^{-3.86} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ pH} = 10.14$$

8. 强酸(HCl) + 弱酸(HA)的[H⁺]计算

质子条件:

$$[\text{H}^+] = c(\text{HCl}) + [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

近似式:

$$[\text{H}^+] = c(\text{HCl}) + \frac{K_a \cdot c_a}{K_a + [\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

忽略弱酸的离解:

最简式: $[\text{H}^+] \approx c(\text{HCl})$

H₂SO₄为何体系?

计算方法:

- (1) 先按最简式计算 $[\text{OH}^-]$ 或 $[\text{H}^+]$.
- (2) 再计算 $[\text{HA}]$ 或 $[\text{A}^-]$,与 $c(\text{NaOH})$ 或 $c(\text{HCl})$ 比较,看其是否可以忽略.如果不能忽略,则需按近似式计算.

9. 两一元弱酸(HA+HB)溶液的[H⁺]计算

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a(\text{HA}) \cdot c(\text{HA}) + K_a(\text{HB}) \cdot c(\text{HB})}$$

两一元弱碱溶液的[H⁺]计算类似处理.

10. 共轭酸碱体系(HA+A⁻)溶液的[H⁺]计算

以HA、A⁻、H₂O为零水准

$$[\text{H}^+] + [\text{HA}]_{\text{A}} = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]_{\text{HA}}$$

$$c_{\text{a}} = [\text{HA}]_{\text{HA}} + [\text{A}^-]_{\text{HA}}$$

即 $[\text{A}^-]_{\text{HA}} = c_{\text{a}} - [\text{HA}]_{\text{HA}}$ ，代入上式

$$c_{\text{a}} = [\text{HA}]_{\text{A}} + [\text{HA}]_{\text{HA}} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = [\text{HA}] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

可得 $[\text{HA}] = c_{\text{a}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]$

类似地，将 $c_b=[A^-]_A+[HA]_A$ 代入质子条件式

可得 $[A^-]=c_b+[H^+]-[OH^-]$

代入平衡关系，得精确式：

$$[H^+] = \frac{[HA]}{[A^-]} K_a = \frac{c_a - [H^+] + [OH^-]}{c_b + [H^+] - [OH^-]} K_a$$

酸性, 略去 $[\text{OH}^-]$ $[\text{H}^+] = \frac{c_a - [\text{H}^+]}{c_b + [\text{H}^+]} K_a$ (近似式)

碱性, 略去 $[\text{H}^+]$: $[\text{H}^+] = \frac{c_a + [\text{OH}^-]}{c_b - [\text{OH}^-]} K_a$ (近似式)

若: $c_a \gg [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$, $c_b \gg [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$

则得最简式: $[\text{H}^+] = \frac{c_a}{c_b} K_a$ $[\text{OH}^-] = \frac{c_b}{c_a} K_b$

计算方法:

(1) 先按最简式计算 $[\text{H}^+]$.

(2) 再将 $[\text{OH}^-]$ 或 $[\text{H}^+]$ 与 c_a, c_b 比较, 看忽略是否合理.

例3.11 计算以下溶液的pH

(1) $0.040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HAc} - 0.060 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaAc}$ 溶液

解(1)

先按最简式:

$$[\text{H}^+] = \frac{c_a}{c_b} K_a = \frac{0.040}{0.060} \times 10^{-4.76} = 10^{-4.94} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$\therefore c_a \gg [\text{H}^+], c_b \gg [\text{H}^+]$

\therefore 结果合理, $\text{pH} = 4.94$

(2) $0.080 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 二氯乙酸

$-0.12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 二氯乙酸钠溶液

解(2)

先用最简式

$$[\text{H}^+] = \frac{0.080}{0.12} \times 10^{-1.26} = 10^{-1.44} = 0.037 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

需应用近似式:

$$[\text{H}^+] = \frac{c_a - [\text{H}^+]}{c_b + [\text{H}^+]} K_a$$

解一元二次方程:

$$[\text{H}^+] = 10^{-1.65} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, \text{ pH} = 1.65$$

例3.12 在20.00 mL 0.1000 mol·L⁻¹ HA($K_a=10^{-7.00}$)
溶液中, 加入0.1000 mol·L⁻¹ NaOH溶液
19.96 mL, 计算pH.

解: $c_a = 10^{-4.00} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $c_b = 10^{-1.30} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

先按最简式, $[\text{H}^+] = \frac{c_a}{c_b} K_a = 10^{-9.70} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$[\text{OH}^-] = 10^{-4.30} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

应用近似式: $[\text{OH}^-] = \frac{c_b - [\text{OH}^-]}{c_a + [\text{OH}^-]} K_b$

解一元二次方程: $[\text{OH}^-] = 10^{-4.44} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$\text{pH} = 9.56$

14种酸碱体系的pH计算

HA

A⁻

HA⁻

A⁻ + HB (类两性物)

H₂O

H₂A

A²⁻

HCl

NaOH

NaOH + A⁻

HCl + HA

HA + HB

A⁻ + B⁻

HA + A⁻

酸碱溶液[H⁺]计算小结

一. 一元弱酸(碱): **HA(A⁻)**

多元弱酸(碱): **H_nA(Aⁿ⁻)**

二. 两性物质: **HA⁻、H₂O**

类两性物质: **A⁻+HB**

判断条件,
确定用近
似式或最
简式.

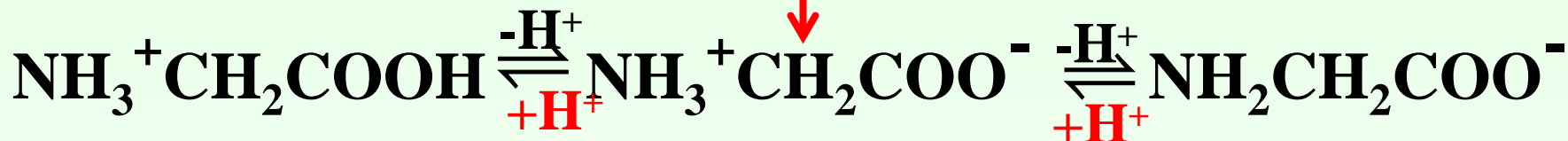
三. 混合酸碱: **强、强+弱、弱+弱**

四. 共轭酸碱: **HA+A⁻**

先用最简式
计算,再看是
否合理.

3.4 氨基酸与蛋白质的酸碱平衡

氨基乙酸 (甘氨酸)



$\text{p}K_{a1} = 2.35$

$\text{p}K_{a2} = 9.78$



氨基乙酸

阳离子



氨基乙酸

双极离子



氨基乙酸

阴离子

等电点时: $[\text{H}_2\text{A}^+] = [\text{A}^-]$

甘氨酸溶液的pH与其等电点时的pH(即pI)是否相等?

3. 两性物(HA^-)溶液的 $[\text{H}^+]$ 计算

质子条件: $[\text{H}_2\text{A}] + [\text{H}^+] = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$

平衡关系:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{K_{a_1}} + [\text{H}^+] = \frac{K_{a_2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

精确表达式:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_2}[\text{HA}^-] + K_w}{1 + [\text{HA}^-]/K_{a_1}}}$$

问题：

- 1.如何计算氨基酸溶液的pH?**
- 2.如何计算氨基酸溶液等电点时的pH?**
- 3.二者pH是否相等?**
- 4.如何使氨基酸溶液达到等电点?**

结合习题3.22(3)-(4)一起考虑。

蛋白质基本结构单位——氨基酸

氨基酸	结构式	pK_a	等电点pH
甘氨酸 Glycine	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{}^+\text{NH}_3 \end{array} $	2.34 9.60	5.97
丝氨酸 Serine	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{}^+\text{NH}_3 \end{array} $	2.21 9.15	5.68
丙氨酸 Alanine	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{}^+\text{NH}_3 \end{array} $	2.34 9.69	6.02

氨基酸

氨基酸	结构式	pK _a	等电点pH
缬氨酸 Valine	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ ^+\text{NH}_3 \end{array}$	2.32 9.62	5.97
谷氨酸 Glutamic Acid	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ ^+\text{NH}_3 \end{array}$	2.19 4.25 9.67	3.22
赖氨酸 Lysine	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}_4\text{H}_8-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ ^+\text{NH}_3 \end{array}$	2.18 8.95 10.53	9.74

蛋白质的等电点(pI)

鱼精蛋白	12.0 ~ 12.4	胰岛素	5.30 ~ 5.35
细胞色素C	9.7	血清甲种球蛋白	5.1
肌红蛋白	7.0	血清蛋白	4.80 ~ 4.85
血清丙种球蛋白	6.3 ~ 7.3	胃蛋白酶	2.71 ~ 3.00
血清乙种球蛋白	5.6	丝蛋白	2.0 ~ 2.4

3.5 酸碱缓冲溶液

一些物质的酸度(pH)

土壤:5~7 海水:7.8~8.3

人体液和分泌物:

血液:7.35~7.45 胃液:0.87(0.13mol·L⁻¹)

肝胆汁:7.4~8.5 人乳:7.4 脑脊液:7.4

胰液:8.0 肠液:7.7 胆囊胆汁:5.4~6.9

尿(正常):4.8~8.4 静止细胞内:7.0~7.5

眼房水:7.2 唾液:7.2 粪便:7.0~7.5

生理缓冲溶液

人体液(37°C)正常pH 为7.35-7.45。每人每天耗O₂ 600L, 产生CO₂酸量约合2L浓HCl, 除呼出CO₂及肾排酸外, 归功于血液 (5L) 的缓冲作用。

血红蛋白: **HHb-KHb**

氧络血红蛋白: **HHbO₂-KHbO₂**

血浆蛋白: **HPr-NaPr**

磷酸盐: **H₂PO₄⁻- HPO₄²⁻**

碳酸盐: **H₂CO₃- HCO₃⁻ (1.35 mmol·L⁻¹—27mmol·L⁻¹)**

$$\text{pH}=6.10 \pm \lg 20=7.40$$

3.5 酸碱缓冲溶液

3.5.1 缓冲容量 和缓冲范围

缓冲指数

$$\beta = -\frac{dc(\text{H}^+)}{dp\text{H}} = \frac{dc(\text{OH}^-)}{dp\text{H}}$$

使溶液的pH减少dpH单位时所需强酸的浓度。

或是

使溶液的pH增加dpH单位时所需强碱的浓度。

(浓度单位 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

缓冲容量

$dc(\text{H}^+)$ 、 $dc(\text{OH}^-)$

HA-A⁻ 体系: HA(*c*) + OH⁻(*b*)

质子条件: [H⁺]_{+b} = [A⁻]_{+ [OH⁻]}

根据 $\frac{db}{d[H^+]}$ 和 $\frac{d[H^+]}{dpH}$ 换算得:

$$\beta = 2.3 \left\{ [H^+] + [OH^-] + \frac{c \cdot K_a \cdot [H^+]}{([H^+] + K_a)^2} \right\}$$

$$\beta = \beta_{H^+} + \beta_{OH^-} + \beta_{HA-A^-}$$

强酸: $\beta_{\text{H}^+} = 2.3[\text{H}^+] = 2.3c(\text{HCl})$ ($\text{pH} < 3$)

强碱: $\beta_{\text{OH}^-} = 2.3[\text{OH}^-] = 2.3c(\text{NaOH})$ ($\text{pH} > 11$)

HA-A⁻: $\beta_{\text{HA-A}^-} = 2.3 \cdot c \cdot x_1 \cdot x_0$

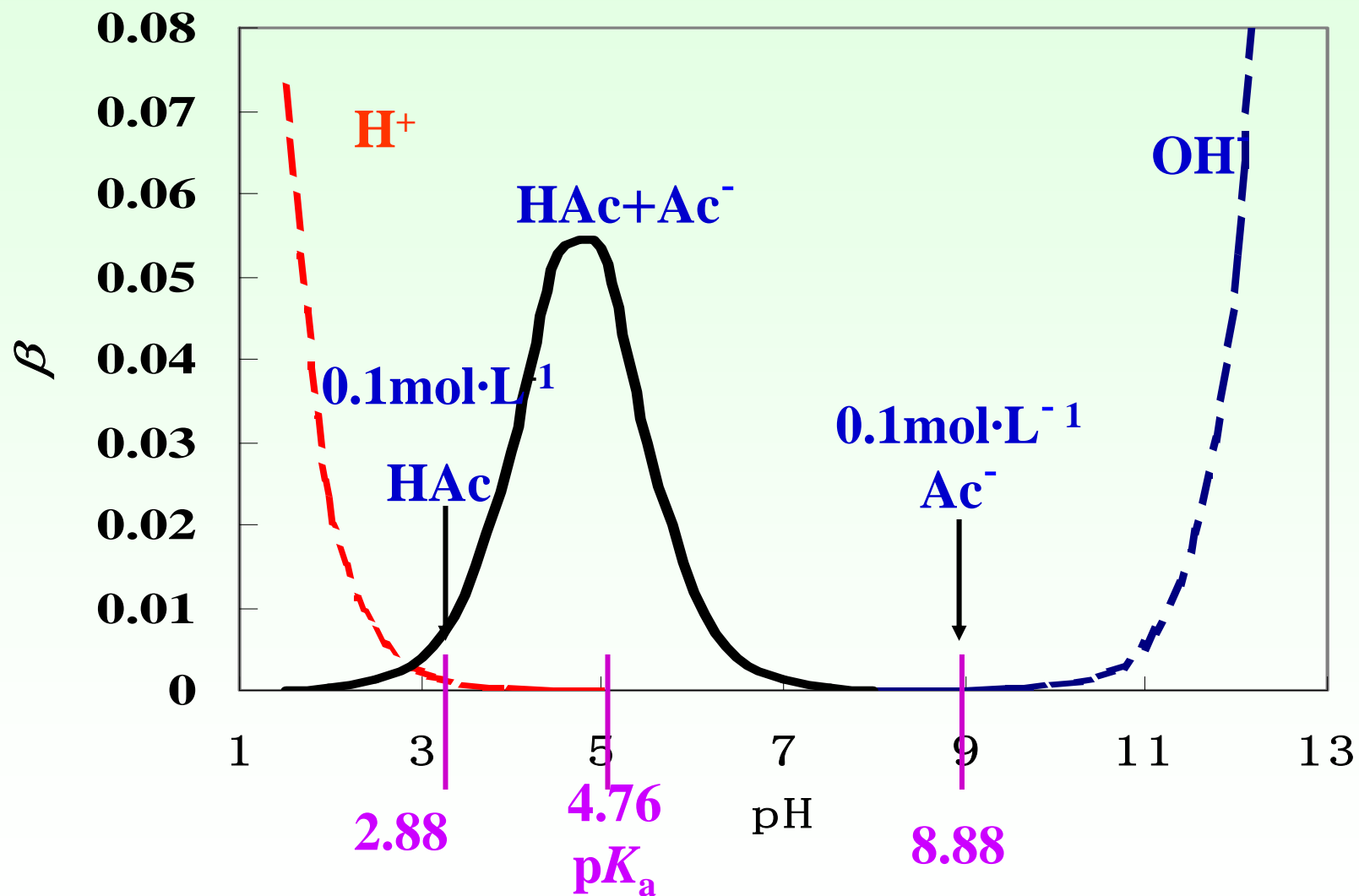
共轭体系缓冲指数的特点:

1. $\beta \propto c$, c 增大则 β 增大

2. $[\text{H}^+] = K_a$, 即 $\text{pH} = \text{p}K_a$ 时 $\beta_{\text{max}} = 0.575 c$

3. 缓冲范围: $\text{p}K_a - 1 < \text{pH} < \text{p}K_a + 1$

0.1 mol·L⁻¹ HAc 溶液的 β - pH 曲线



$\mathbf{pK_a - 1}$	$\mathbf{x_1 = 0.9, x_0 = 0.1}$	$\mathbf{\beta = 0.36\beta_{max}}$
$\mathbf{pK_a + 1}$	$\mathbf{x_1 = 0.1, x_0 = 0.9}$	$\mathbf{\beta = 0.36\beta_{max}}$
$\mathbf{pK_a - 2}$	$\mathbf{x_1 = 0.99, x_0 = 0.01}$	$\mathbf{\beta = 0.04\beta_{max}}$
$\mathbf{pK_a + 2}$	$\mathbf{x_1 = 0.01, x_0 = 0.99}$	$\mathbf{\beta = 0.04\beta_{max}}$