

4.3.3 缓冲溶液

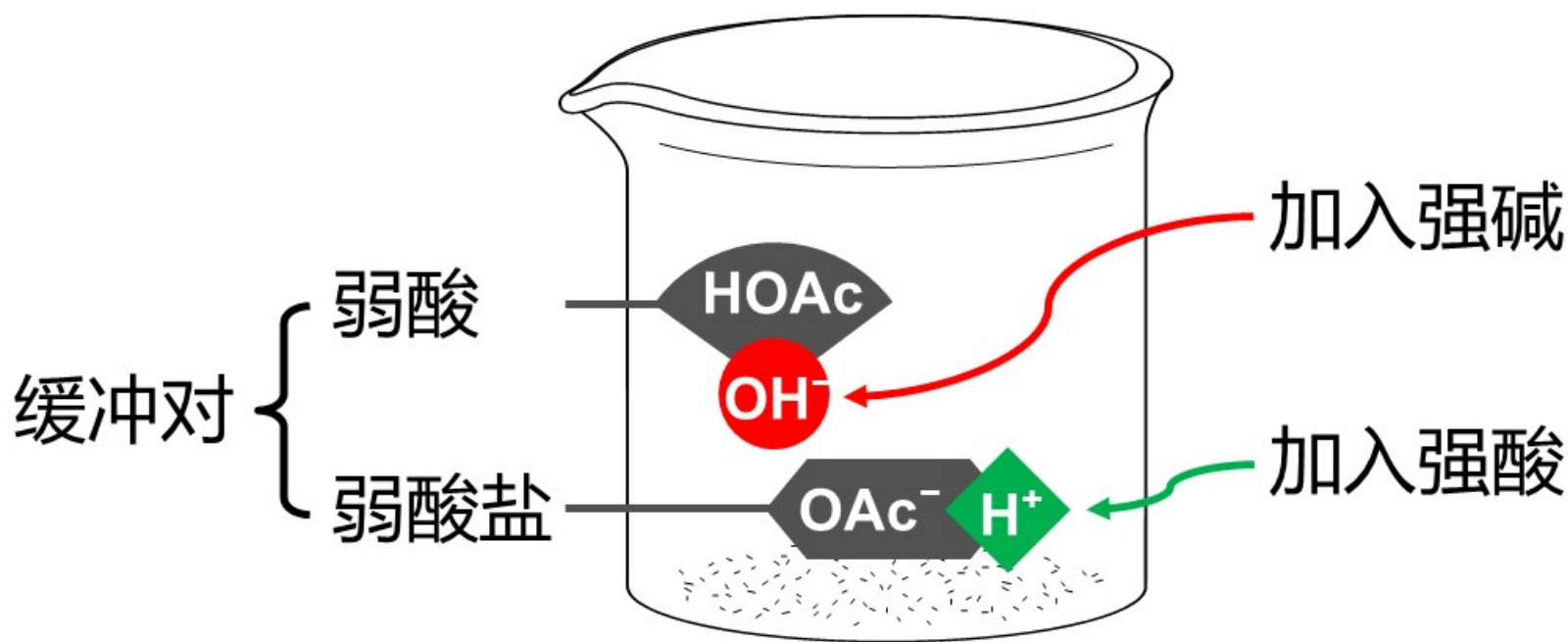
天津大学

李坤



缓冲溶液 (buffer solution)

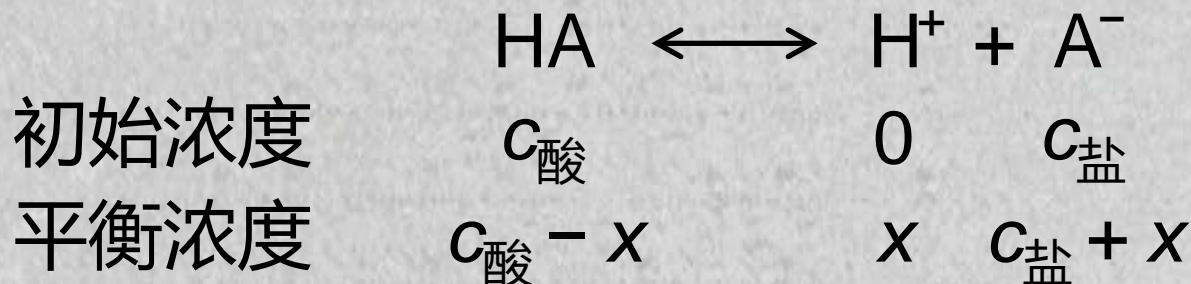
能够抵抗外来少量强酸、强碱或水的影响而保持溶液的pH值相对稳定的溶液称为缓冲溶液。



一种溶液要具有缓冲作用，一般要有两种物质，这一对物质称为缓冲对。



缓冲溶液的pH值



由 $K_a^\ominus = \frac{X(C_{\text{盐}} + X)}{C_{\text{酸}} - X}$ 得 $x = c(\text{H}^+) = K_a^\ominus \frac{C_{\text{酸}} - X}{C_{\text{盐}} + X}$

由于共同离子效应，弱酸的解离度更加变小，
平衡浓度接近初始浓度

则 $c(\text{H}^+) \approx K_a^\ominus \frac{C_{\text{酸}}}{C_{\text{盐}}}$

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus - \lg \frac{C_{\text{酸}}}{C_{\text{盐}}} = \text{p}K_a^\ominus + \lg \frac{C_{\text{盐}}}{C_{\text{酸}}}$$



缓冲溶液

例：计算 298 K 时， $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸与 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸钠等体积混合后所得缓冲溶液的 pH 值。
已知 298 K 时乙酸的 $\text{p}K_a^\ominus = 4.75$

- ① 向 100 mL 上述溶液中加入 1 mL $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸，计算此时的 pH 值。
- ② 向 100 mL 上述溶液中加入 1 mL $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH，计算此时的 pH 值。
- ③ 向 100 mL 上述溶液中加入 1 mL 水，计算此时的 pH 值。



缓冲溶液

例：计算298 K时， $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸与 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸钠等体积混合后所得缓冲溶液的pH值。
已知298 K时乙酸的 $\text{p}K_a^\ominus = 4.75$

相同浓度的溶液等体积混合后 $\frac{C_{\text{盐}}}{C_{\text{酸}}} = 1$

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus + \lg \frac{C_{\text{盐}}}{C_{\text{酸}}} = 4.75$$



缓冲溶液

例：计算298 K时， $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸与 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸钠等体积混合后所得缓冲溶液的pH值。
已知298 K时乙酸的 $\text{p}K_a^\ominus = 4.75$

① 向100 mL上述溶液中加入1 mL $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸，计算此时的pH值。

假设加入的少量 H^+ 与乙酸根完全结合生成乙酸

$$C_{\text{盐}} = \frac{0.10 \times 50 - 1.0 \times 1}{100 + 1} \approx 0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$C_{\text{酸}} = \frac{0.10 \times 50 + 1.0 \times 1}{100 + 1} \approx 0.06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus + \lg \frac{C_{\text{盐}}}{C_{\text{酸}}} = 4.75 + \lg \frac{0.04}{0.06} = 4.57$$



缓冲溶液

例：计算 298 K 时， $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸与 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸钠等体积混合后所得缓冲溶液的 pH 值。
已知 298 K 时乙酸的 $\text{p}K_a^\ominus = 4.75$

② 向 100 mL 上述溶液中加入 1 mL $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH，计算此时的 pH 值。

假设加入的少量 OH^- 与乙酸完全反应生成了乙酸根

$$C_{\text{盐}} = \frac{0.10 \times 50 + 1.0 \times 1}{100 + 1} \approx 0.06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$C_{\text{酸}} = \frac{0.10 \times 50 - 1.0 \times 1}{100 + 1} \approx 0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus + \lg \frac{C_{\text{盐}}}{C_{\text{酸}}} = 4.75 + \lg \frac{0.06}{0.04} = 4.93$$



缓冲溶液

例：计算298 K时， $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸与 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸钠等体积混合后所得缓冲溶液的pH值。
已知298 K时乙酸的 $\text{p}K_a^\ominus = 4.75$

③ 向100 mL上述溶液中加入1 mL水，计算此时的pH值。

加入少量水浓度同时被稀释 $\frac{C_{\text{盐}}}{C_{\text{酸}}} = 1$

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus + \lg \frac{C_{\text{盐}}}{C_{\text{酸}}} = 4.75$$



缓冲溶液

例：计算 298 K 时， $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸与 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸钠等体积混合后所得缓冲溶液的 pH 值。
已知 298 K 时乙酸的 $\text{p}K_a^\ominus = 4.75$ 4.75

- ① 向 100 mL 上述溶液中加入 1 mL $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸，计算此时的 pH 值。 4.57 ($\Delta\text{pH} = -0.18$)
- ② 向 100 mL 上述溶液中加入 1 mL $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH，计算此时的 pH 值。 4.93 ($\Delta\text{pH} = +0.18$)
- ③ 向 100 mL 上述溶液中加入 1 mL 水，计算此时的 pH 值。 4.75 ($\Delta\text{pH} = 0$)



缓冲容量 (缓冲能力)

编号	$c(\text{HOAc})$	$c(\text{OAc}^-)$	$c_{\text{总}}$	$\frac{c_{\text{盐}}}{c_{\text{酸}}}$	pH	加入等量浓 盐酸后pH	Δ_{pH}
1	0.1	0.1	0.2	1:1	4.75	4.74	0.01
2	0.01	0.01	0.02	1:1	4.75	4.67	0.08
3	0.18	0.02	0.2	1:9	3.80	3.77	0.03
4	0.02	0.18	0.2	9:1	5.70	5.68	0.02
5	0.002	0.198	0.2	99:1	6.75	6.57	0.18

- $c_{\text{盐}}/c_{\text{酸}}$ 相同时，缓冲对的浓度越大，缓冲能力越强
- 总浓度固定， $c_{\text{盐}}/c_{\text{酸}} = 1:1$ 时缓冲能力最强



缓冲溶液的配制方法

- ✓ 所选缓冲对不能与反应物和产物发生反应
- ✓ 所选缓冲对的 pK_a 尽量与所需pH值接近
- ✓ 保证缓冲对中各组分的浓度最大

类型	缓冲对	pK_a
弱酸-弱酸盐型	$H_3PO_4-NaH_2PO_4$	2.15
	$HCOOH-HCOONa$	3.75
	$HOAc-NaOAc$	4.75
弱酸盐-弱碱盐	NH_4OAc	7.00
多元酸的酸式盐 -次级盐型	$NaH_2PO_4-Na_2HPO_4$	7.21
	$NaHCO_3-Na_2CO_3$	10.25
弱碱-弱碱盐型	$NH_3 \cdot H_2O-NH_4Cl$	9.25



缓冲溶液的配制方法

例题：如何用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸钠溶液配制 1000 mL $\text{pH} = 5.0$ 的缓冲溶液？

$$\text{由 } \text{pH} = \text{p}K_a^\ominus + \lg \frac{C_{\text{盐}}}{C_{\text{酸}}}$$

$$\text{得 } \frac{C_{\text{盐}}}{C_{\text{酸}}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a^\ominus} = 10^{5.0 - 4.75} = 1.78$$

$$\text{由于所用缓冲对浓度相同，则 } \frac{V_{\text{盐}}}{V_{\text{酸}}} = 1.78$$

缓冲对中各组分的浓度最大，则 $V_{\text{盐}} + V_{\text{酸}} = 1000 \text{ mL}$

$$V_{\text{NaOAc}} = 640 \text{ mL} \quad V_{\text{HOAc}} = 360 \text{ mL}$$