

第二章 酸碱平衡和酸碱滴定法

2.5 酸碱缓冲溶液

2.5.2 缓冲指数

2.5.3 缓冲容量 (难点)

2.5.4 重要缓冲溶液

2.6 酸碱指示剂

2.6.1 酸碱指示剂的原理

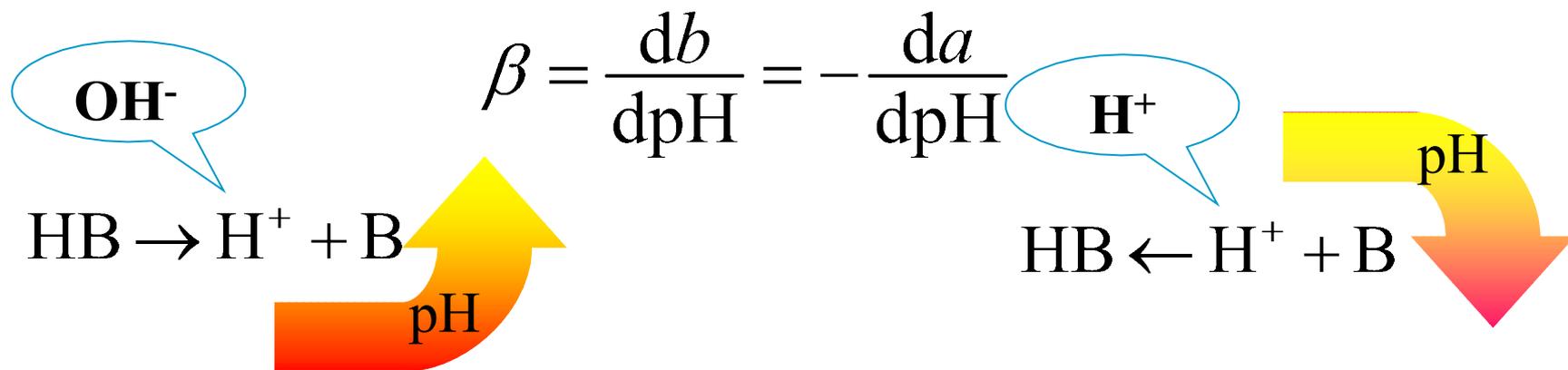
2.6.2 指示剂的用量 (难点)

2.6.3 离子强度的影响

2.6.4 混合指示剂

2.5.2 缓冲指数

缓冲指数 是指缓冲溶液抵御pH值变化的能力



式中 a 与 b 分别代表加入的强酸或强碱的浓度

缓冲指数是溶液的一个状态参数，当溶液的状态发生变化时，缓冲指数也发生变化。

例如，当缓冲溶液被稀释时；往缓冲溶液中加入酸或碱时。

影响缓冲指数的因素讨论：

设一缓冲体系（HA—NaA）由 c_{HA} mol/L HA 和 c_{A} mol/L 的 NaA 构成，总浓度 $c = c_{\text{HA}} + c_{\text{A}}$ 。若以 HA 和 H_2O 为参考水准：

$$\text{PBE} \quad [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] - c_{\text{A}}$$

若在该体系加入强碱，并使强碱的浓度为 b ，

推导过程

$$\text{PBE: } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] - c_{\text{A}} - b$$

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

$$db = \left(-1 - \frac{K_w}{[\text{H}^+]^2} - \frac{cK_a}{(K_a + [\text{H}^+])^2} \right) d[\text{H}^+]$$

$$dp\text{H} = d(-\lg[\text{H}^+]) = -\frac{d[\text{H}^+]}{2.3[\text{H}^+]}$$

$$\beta = \frac{db}{dp\text{H}} = 2.3 \left\{ [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] + \frac{cK_a[\text{H}^+]}{(K_a + [\text{H}^+])^2} \right\}$$

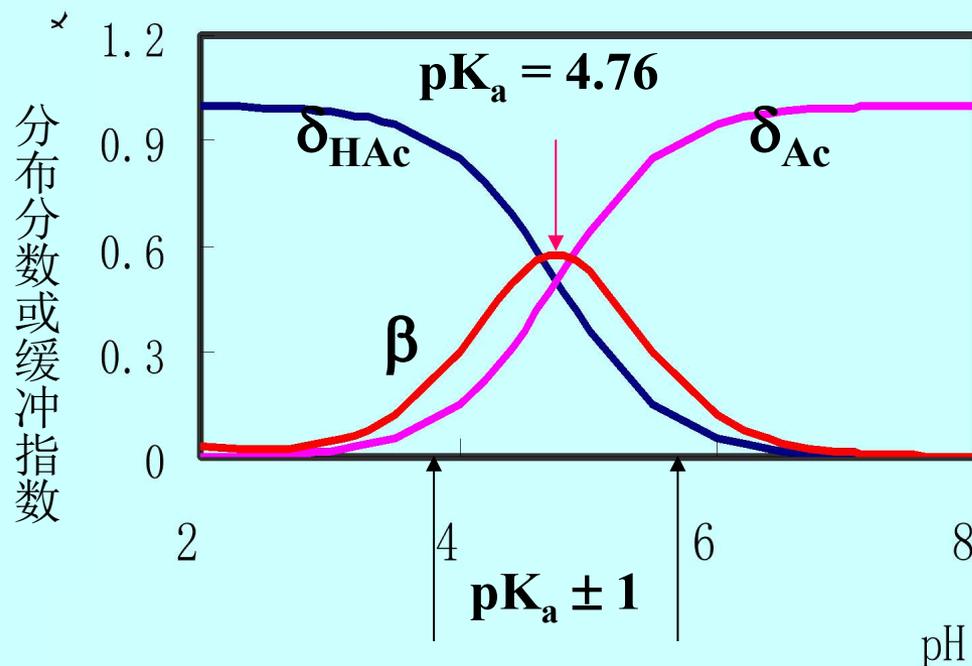
$$[\text{H}^+] = K_a \quad \beta_{\max} = 0.575 c \quad \beta_{\text{HA}} = 2.3 c \delta_{\text{HA}} \delta_{\text{A}}$$

结论：影响缓冲溶液缓冲指数大小的因数为共轭酸碱对的分布分数和缓冲溶液的总浓度。

有效缓冲范围：

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

$$0.1 < \frac{[\text{A}]}{[\text{HA}]} < 10$$

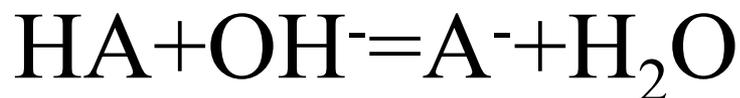


2.5.3 缓冲容量

$$\alpha = \Delta c = \bar{\beta} \Delta pH$$

某缓冲溶液因外加强酸或强碱的量为 Δc 而发生pH的变化，变化的幅度为 ΔpH ， β 为区间缓冲溶液所具有的平均缓冲指数。

例如,在某缓冲溶液HA-A⁻中，加入浓度为 α (mol/L)的NaOH会发生下列反应：



$$\alpha = \alpha^{A^-} + \alpha^{H^+} + \alpha^{OH^-}$$

如果只考虑由HA-A⁻所提供的缓冲容量，即

$$\alpha = \alpha^{A^-} = \Delta[A^-]$$

设溶液从pH₁变化到pH₂，那么在这个范围内的缓冲容量：

$$\alpha = \Delta[A^-] = (\delta_2^{A^-} - \delta_1^{A^-})c_{HA}$$

例1：设HAc-NaAc 缓冲体系的体积为1L，总浓度为0.1mol/L， $pK_a=4.74$ ，求该体系从pH为3.74改变到5.74时所具有的缓冲容量 α

解：在pH=5.74时， A^- 的分布分数为：

$$\delta_2^{A^-} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} = 0.91$$

同理，在pH=3.74时， A^- 的分布分数为：

$$\delta_2^{A^-} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} = 0.091$$

$$\alpha = (\delta_2^{A^-} - \delta_1^{A^-})c_{HA} = 0.082$$

例2：已知pH=10.0的NH₃-NH₄Cl缓冲溶液中缓冲物质总浓度为0.10 mol.L⁻¹，问：(1) 该缓冲溶液的缓冲指数为多少 (pK_a=9.4)?
(2) 若允许pH改变0.3pH单位时，对强碱和强酸的缓冲容量各是多少?

$$(1) \beta = 2.3c\delta_0\delta_1 = 2.3 \times \frac{10^{-9.4} \times 10^{-10}}{(10^{-9.4} + 10^{-10})^2} = 0.037 \quad (\text{mol.L}^{-1})$$

$$(2) \beta = \frac{dc(\text{H}^+)}{dpH}, \quad dc(\text{H}^+) = \beta \cdot dpH = 0.011 \quad (\text{mol.L}^{-1})$$

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/997051144011006146>