

# Chapter 3

## Acid-base titration

### *Lecture 2*

*Lectured by Shouguo Wu*

# Section 3

Calculation of hydrogen ion  
concentration of aqueous solution  
(calculation of pH)

# pH值的计算 calculation of pH

algebraical



Chemical equilibrium

accurate expression of  $[H^+]$

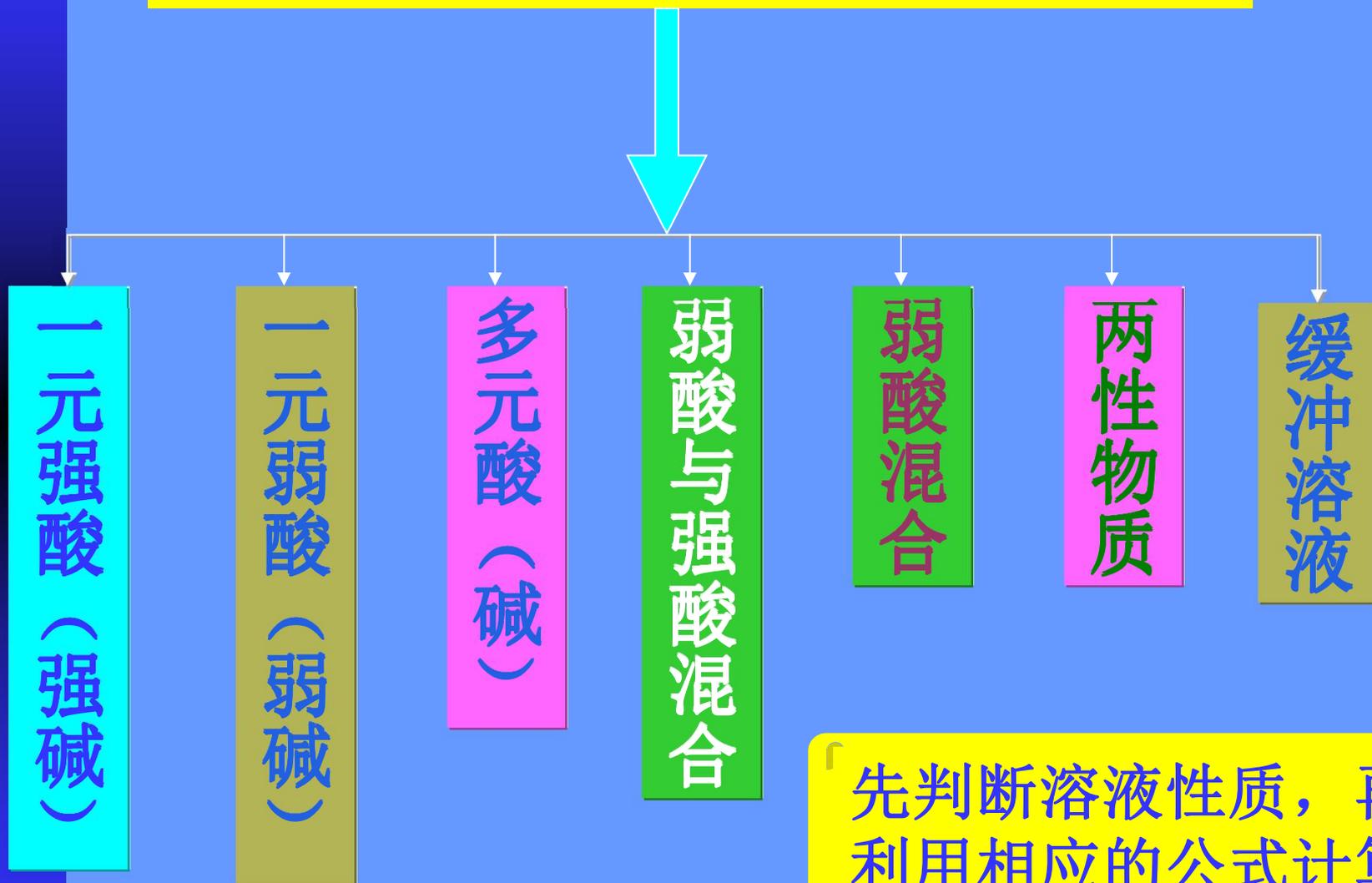
Approximate treatment

approximate expr. of  $[H^+]$

Further approximate

most approx. expr. of  $[H^+]$

# 溶液 $[H^+]$ 的计算(pH)



先判断溶液性质，再  
利用相应的公式计算

- 步骤：1. 列出PBE；  
2. 代入 $K_a$ 、 $K_w$ 或 $\delta$ ，推导得到精确式；  
3. 根据简化条件，简化得到近似式或最简式。

若 $A \geq 20B$ ，则 $Y = A \pm B \approx A$

相对误差控制在5%以内

## (一)一元强酸（碱）

以 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 为例：

	0	-
+	HCl	Cl <sup>-</sup>
H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = c_{\text{HCl}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

精确式：
$$[\text{H}^+] = \frac{c + \sqrt{c^2 + 4K_w}}{2} \quad (c_{\text{HCl}} < 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

当 $c_{\text{HCl}} \geq 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则 $[\text{OH}^-] \leq 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

近似式：
$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = c_{\text{HCl}}$$

以  $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 为例：

	+	0	-
$c$	NaOH		
$\text{H}^+$	$\text{H}_2\text{O}$		$\text{OH}^-$

$$[\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = c_{\text{NaOH}} + \frac{K_{\text{w}}}{[\text{OH}^-]}$$

精确式 
$$[\text{OH}^-] = \frac{c + \sqrt{c^2 + 4K_{\text{w}}}}{2} \quad (c < 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

当  $c_{\text{NaOH}} \geq 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{OH}^-] \approx [\text{Na}^+] = c_{\text{NaOH}}$

# 1. 强酸强碱溶液pH值的计算

## Calculation of pH of strong acidic (or base) solutions

强酸强碱在溶液中全部解离。

例如：0.1mol/L HCl溶液， $[\text{H}^+] = 0.1 \text{ mol/L}$ ， $\text{pH} = 1.0$ 。

但是在其浓度很稀 $< 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时，要考虑水离解出来的 $\text{H}^+$ 。



$$\text{PBE: } [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = c_a + K_w / [\text{H}^+]$$

整理，得  $[\text{H}^+]^2 + c_a [\text{H}^+] + K_w = 0$  ← 精确式

解方程得精确式：

$$[\text{H}^+] = \frac{c_a + \sqrt{c_a^2 + 4K_w}}{2} \quad (c_{\text{HCl}} < 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

强碱：把 $[\text{H}^+]$ 换为 $[\text{OH}^-]$ ， $c_a$ 换为 $c_b$ 即可。

✓ 一般强酸强碱溶液的浓度 $c \geq 10^{-6} \text{ mol/L}$ ，  
可近似求解。

$$[\text{H}^+] = c_a \quad \text{或} \quad [\text{OH}^-] = c_b$$

例1.  $C_{\text{HCl}}=1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，计算溶液的pH=?

解：  $c_{\text{HCl}} < 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$[\text{H}^+] = \frac{c + \sqrt{c^2 + 4K_w}}{2} = \frac{1.0 \times 10^{-7} + \sqrt{(1.0 \times 10^{-7})^2 + 4 \times 1.0 \times 10^{-14}}}{2}$$

$$= 1.6 \times 10^{-7} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = -\lg 1.6 \times 10^{-7} = 6.80$$

例2.  $C_{\text{NaOH}}=5.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，求pH=?

解：  $\because c_{\text{NaOH}} < 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，故只能用精确式计算

$$[\text{OH}^-] = \frac{c + \sqrt{c^2 + 4K_w}}{2} = \frac{5.0 \times 10^{-7} + \sqrt{(5.0 \times 10^{-7})^2 + 4 \times 1.0 \times 10^{-14}}}{2}$$

$$= 5.2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 6.28, \quad \text{pH} = 7.72$$

## 2. 一元弱酸HA溶液 $[H^+]$ 浓度的计算

### Calculation of pH of unitary weak acid solutions

质子方程： $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$

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

展开得一元三次方程

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

若： $K_a c_a > 20K_w$  ( $10^{-12.7}$ )，忽略  $K_w$  (忽略水的离解)

$$[HA] = c_a - [H^+]$$

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

展开：
$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - c_a K_a = 0$$

解方程得近似解：
$$[\text{H}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4c_a K_a}}{2}$$

✓ 如果  $c_a K_a \geq 20 K_w$ ，且  $c_a / K_a \geq 400$

则  $c_a - [\text{H}^+] \approx c_a$

得最简式：

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

**例3：**计算0.20 mol/L  $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$ 的pH值。

解：已知 $\text{p}K_a=1.26$

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

$$c/K_a = 0.20 / 10^{-1.26} = 3.6 < 400$$

故应用近似式：

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4c_a K_a}}{2}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-1.09} \text{ mol/L}, \text{ 则 } \text{pH} = 1.09$$

如不考虑酸的离解（用最简式： $\text{pH} = 0.98$ ）

同样, 对一元弱碱溶液可计算 $[\text{OH}^-]$ 浓度：

如 $c \text{ mol/L NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液

PBE:  $[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+]$

引入平衡关系：

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b[\text{NH}_3]}{[\text{OH}^-]} + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

精确表达式：

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b[\text{NH}_3] + K_w}$$

若  $K_b c_b \geq 20K_w(10^{-12.7})$ , 忽略  $K_w$

近似式：

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b (c_b - [\text{OH}^-])}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4c_b K_b}}{2}$$

若  $\alpha < 0.05$ , 即  $c_b / K_b \geq 400$  则  $c_b - [\text{OH}^-] \approx c_b$

最简式：

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c_b}$$

对于硫酸，第一级完全离解，第二级离解为弱酸。其PBE为：

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$$

忽略水的离解时：

$$[\text{H}^+] = c + [\text{SO}_4^{2-}]$$

$[\text{SO}_4^{2-}]$  可以看成单纯由  $\text{HSO}_4^-$  给出的质子浓度，则由分布分数代入，整理得：

$$[\text{H}^+]^2 - (c - K_{a2})[\text{H}^+] - 2cK_{a2} = 0$$

解方程：

$$[\text{H}^+] = \frac{(c - K_{a2}) + \sqrt{(c - K_{a2})^2 + 8cK_{a2}}}{2}$$

### 3. 二元弱酸溶液 $[H^+]$ 浓度的计算

#### Calculation of pH of binary weak acid solutions

以 $H_2A$ 为例

$$\text{PBE: } [H^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}]$$

$$[H^+] = \frac{[H_2A]K_{a1}}{[H^+]} + 2 \frac{[H_2A]K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

$$[H^+] = \sqrt{[H_2A]K_{a1} \left( 1 + \frac{2K_{a2}}{[H^+]} \right) + K_w}$$

# [OH<sup>-</sup>]可忽略

一般情况下， $\frac{2K_{a2}}{\sqrt{K_{a1}c_a}} < 0.05$ ，只考虑第一步离解。

$$[\text{H}^+] \approx [\text{HA}^-] = K_{a1} [\text{H}_2\text{A}] / [\text{H}^+]$$

近似式：
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} [\text{H}_2\text{A}]} = \sqrt{K_{a1} (c_a - [\text{H}^+])}$$

与一元弱酸相似：

当  $cK_{a1} \geq 20K_w$ ， $c / K_{a1} < 400$  时

应用近似式：
$$[\text{H}^+]^2 + K_{a1} [\text{H}^+] - K_{a1} c_a = 0$$

$c_a K_{a1} \geq 20K_w$ ， $c_a / K_{a1} \geq 400$  时

应用最简式：

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} c_a}$$

## 对多元弱碱溶液，与多元弱酸相似

当  $c_b K_{b1} \geq 20K_w$ ， $c_b / K_{b1} < 400$  时

用近似式： $[\text{OH}^-]^2 + K_{b1}[\text{OH}^-] - K_{b1}c_b = 0$

当  $c_b K_{b1} \geq 20K_w$ ， $c_b / K_{b1} \geq 400$  时

用最简式： $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b1}c_b}$

**例4:** 计算0.1000 mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液的pH值.

**解:** 已知  $K_{b1} = K_w / K_{a2} = 1.8 \times 10^{-4}$ ,

$$K_{b2} = K_w / K_{a1} = 2.3 \times 10^{-8},$$

$$K_{b1} \cdot c > 20K_w, \frac{2K_{b2}}{\sqrt{K_{b1} \cdot c}} < 0.05 \quad \text{且} \quad c/K_{b1} > 400$$

应用最简式:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b1}c_b}$$

$$= \sqrt{1.8 \times 10^{-4} \times 0.1} = 4.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = 2.38 \quad \text{pH} = 11.62$$

**例5**、计算0.10mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液的中  $\text{H}^+$  及各型体的浓度。已知  $K_{a1}=7.6 \times 10^{-3}$ ， $K_{a2}=6.3 \times 10^{-8}$ ， $K_{a3}=4.4 \times 10^{-13}$

解：因为  $\sqrt{cK_{a1}} = \sqrt{0.10 \times 7.6 \times 10^{-3}} > 40K_{a2}$   
 $K_{a2} \gg K_{a3}$ ，且  $cK_{a1} = 0.1 \times 7.6 \times 10^{-3} > 20K_w$ ，因此磷酸的二、三级解离和水的解离均可忽略，可按一元弱酸来处理。又因为  $c/K_{a1} < 400$ ，故有：

$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+] &= \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4cK_{a1}}}{2} \\
 &= \frac{-7.6 \times 10^{-3} + \sqrt{(7.6 \times 10^{-3})^2 + 4 \times 0.10 \times 7.6 \times 10^{-3}}}{2} \\
 &= 2.4 \times 10^{-2} \quad (\text{mol/L})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}[\text{H}_2\text{PO}_4^-] &= [\text{H}^+] \\ &= 2.4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}[\text{HPO}_4^{2-}] &= \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]K_{a2}}{[\text{H}^+]} \\ &= K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8} \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}[\text{PO}_4^{3-}] &= \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]K_{a3}}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{a2}K_{a3}}{[\text{H}^+]} \\ &= \frac{6.3 \times 10^{-8} \times 4.4 \times 10^{-13}}{2.4 \times 10^{-2}} \\ &= 1.2 \times 10^{-18} \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$

## 4. 两性物质的溶液

### Solutions of amphoteric compounds

以NaHA为例，设溶液的浓度为 $c$  (mol/L)。

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

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

整理得：

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

精确式

一般情况下  $[HA^-] \approx c$  代入上式得

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}(K_{a2}c + K_w)}{K_{a1} + c}}$$

当  $K_{a2}c \geq 20K_w$  时， $K_w$  忽略，得到：

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}c}{K_{a1} + c}} \quad \leftarrow \text{近似式}$$

当  $c \geq 20K_{a1}$  时， $K_{a1}$  忽略

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} \quad \leftarrow \text{最简式}$$

类推：

$$\text{对 Na}_2\text{HPO}_4: [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a2}K_{a3}}$$

$$\text{对 NaH}_2\text{PO}_4: [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

## 5. 弱酸弱碱盐溶液

### Solutions of weak acid-weak base salts

如  $\text{NH}_4\text{Ac}$ ，设  $\text{HAc}$  的常数为  $K_a$ ，

$\text{NH}_4^+$  的常数为  $K_a'$ ，

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a (K_a' c + K_w)}{K_a + c}}$$

← 精确公式

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a K_a' c}{K_a + c}}$$

← 近似公式

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

← 最简式

如氨基酸( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ):在水溶液中以偶极离子:

$^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$  的形式存在, 具有酸、碱两种作用, 为两性物质。作为酸:



$$K_{a1} = 4.5 \times 10^{-3} \quad K_{a2} = 2.5 \times 10^{-10}$$

作为碱:



$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = 4.0 \times 10^{-5} \quad K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = 2.2 \times 10^{-12}$$

因为  $K_{a2}c \geq 20K_w$  ,  $c \geq 20K_{a1}$ ,

用最简式

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_{a1}K_{a2}} \\ &= 4.5 \times 10^{-3} \times 2.5 \times 10^{-10} \\ &= 1.1 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \\ \text{pH} &= 5.96 \end{aligned}$$

## 6. 强酸与弱酸的混合溶液

### Solutions of strong acid mixed with weak acid

浓度为 $c_1$ 强酸与浓度为 $c_2$ 弱酸混合：

$$\text{PBE: } [\text{H}^+] = c_1 + [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

由于溶液呈酸性，故忽略水的解离，将式简化为：

$$[\text{H}^+] = c_1 + [\text{A}^-]$$

$$[\text{H}^+] = \frac{(c_1 - K_a) + \sqrt{(c_1 - K_a)^2 + 4(c_1 + c_2)K_a}}{2}$$

若 $c_1 > 20[\text{A}^-]$ ，上式可简化为： $[\text{H}^+] \approx c_1$

# Section 4

## Buffer solutions

**缓冲溶液buffer solution:** 能对溶液的酸度起稳定(缓冲)作用的溶液。

## 分类及其组成classification and composition

- ① 用于控制溶液酸度的一般酸碱缓冲溶液，这类缓冲溶液大多是由一定浓度的共轭酸碱对所组成；
- ② 标准酸碱缓冲溶液，它是由规定浓度的某些逐级离解常数相差较小的单一两性物质，或由不同型体的两性物质所组成。

## 组成

弱酸及其盐 如HAc-NaAc

弱碱及其盐 如NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl

酸式盐及其次级盐  
如NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>

## 原理



大量能接受质子(Ac<sup>-</sup>,弱碱)和能放出质子(HAc,弱酸)的物质同时存在。

# 缓冲溶液pH的计算

## Calculation of pH of buffer solutions

### 一般缓冲溶液

以一元弱酸及其共轭碱缓冲体系为例

设弱酸(HA)的浓度为 $c_a$  mol/L，共轭碱(NaA)的浓度为 $c_b$  mol/L。

对HA-H<sub>2</sub>O PBE:  $[H^+] = [OH^-] + [A^-]$

则  $[HA] = c_a - [A^-] = c_a - [H^+] + [OH^-]$

对A<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O PBE:  $[H^+] + [HA] = [OH^-]$

则  $[A^-] = c_b - [HA] = c_b + [H^+] - [OH^-]$

将上二式代入：

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

整理：

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

上式为**精确公式**，展开后是一个含 $[\text{H}^+]$ 的三次方程式，常作**近似处理**。

1. 如果缓冲体系在 $\text{pH} < 6$ 时起缓冲作用(如 HAc-NaAc 等), 溶液中 $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ 。

则

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

2. 如果缓冲体系在 $\text{pH} > 8$ 时起缓冲作用(如  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 等), 溶液中 $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+]$ 。

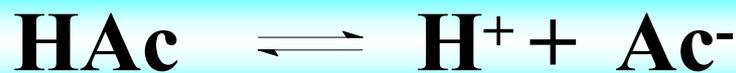
则

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

3. 若 $c_a$ 、 $c_b$ 远较溶液中 $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 大时，既可忽略水的离解，又可在考虑总浓度时忽略弱酸和共轭碱（或弱碱与共轭酸）的离解，则

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_a}{c_b} \quad \leftarrow \text{最简式}$$

简式推导：



起始： $c_a$                       0                       $c_b$

平衡： $c_a - [\text{H}^+]$      $[\text{H}^+]$      $c_b + [\text{H}^+]$

因 $K_a$ 很小， $c_a$ 、 $c_b$ 一般较大， $c_a - [\text{H}^+] \approx c$   
 $c_b + [\text{H}^+] \approx c$ ，代入平衡常数表达式即可。

✓ 对于弱碱及其盐：如  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$

简式推导：
$$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$$

起始： $c_b$   $c_a$  0

平衡： $c_b - [\text{OH}^-]$   $c_a + [\text{OH}^-]$   $[\text{OH}^-]$

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

因  $K_b$  很小， $c_a$ 、 $c_b$  一般较大， $c_b - [\text{OH}^-] \approx c_b$ ， $c_a + [\text{OH}^-] \approx c_a$ ，故最简式：

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{c_b}{c_a} \quad \leftarrow \text{最简式}$$

## ✓ 对于酸式盐及其次级盐：

如： $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$

简式推导：



起始： $c_a$                       0                       $c_b$

平衡： $c_a - [\text{H}^+]$      $[\text{H}^+]$      $c_b + [\text{H}^+]$

因 $K_{a2}$ 很小， $c_a$ 、 $c_b$ 一般较大， $c_a - [\text{H}^+] \approx c$   
 $c_b + [\text{H}^+] \approx c$ ，代入平衡常数表达式即可。

$$[\text{H}^+] = K_{a2} \frac{c_a}{c_b} \quad \leftarrow \text{最简式}$$

## 标准缓冲溶液

## Standard buffer solutions

标准缓冲溶液的pH值是准确确定的，即测得的是 $\text{H}^+$ 的活度。若用有关公式进行理论计算时，应该校正离子强度的影响，否则理论计算值与实验值不相符。例如由 $0.025 \text{ mol/L Na}_2\text{HPO}_4$ 和 $0.025 \text{ mol/L KH}_2\text{PO}_4$ 所组成的缓冲溶液，经精确测定，pH值为6.86。

若不考虑离子强度的影响,按一般方法计算得

$$\text{pH}=\text{pK}_{\text{a}2}+\lg c_{\text{b}}/c_{\text{a}}=7.20+\lg 0.025/0.025=7.20$$

计算结果与实验值有一定的差别。

在标准缓冲溶液pH值的理论计算中,必须校正离子强度的影响。即以物质的活度代入公式进行计算。

$$\lg \gamma_{\text{HPO}_4^{2-}} = -0.50Z^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.30I \right) = -0.42$$

$$\text{pH}=\text{pK}_{\text{a}2} + \lg \frac{a_{\text{HPO}_4^{2-}}}{a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = 7.20 + \lg \frac{\gamma_{\text{HPO}_4^{2-}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = 6.88$$

## 缓冲容量( $\beta$ )

## Buffer capacity

$$\beta = \frac{db}{dpH} = -\frac{da}{dpH}$$

使1L溶液的pH增加dpH单位时所需强酸da或强碱db(mol)

$\beta$ 大小与总浓度和各组分浓度有关。  
组分浓度比相同时，总浓度越大， $\beta$ 越大；  
总浓度相同时，各组分浓度比越接近1:1， $\beta$ 越大；  
浓度比为1:1时， $\beta$ 最大，此时溶液的pH =  $pK_a$ 。

最佳缓冲范围

弱酸—共轭碱体系， $\text{pH}=\text{p}K_a \pm 1$   
弱碱—共轭酸体系， $\text{pOH}=\text{p}K_b \pm 1$

选择原则

- ✓ 1. 有较大的缓冲能力： $c$ 较大(0.01~1mol/L);  
 $\text{pH} \approx \text{p}K_a$ , 即  $c_a : c_b \approx 1 : 1$   
HAc – NaAc :  $\text{p}K_a = 4.76$  (pH 4~5.5)  
 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$ :  $\text{p}K_b = 4.75$  (pH 8~10)  
 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+$ :  $\text{p}K_b = 8.87$   
(pH 4.5~6)
- ✓ 2. 不干扰测定: EDTA滴定 $\text{Fe}^{3+}$ ,不用HF,测 $\text{Pb}^{2+}$ ,不用HAc。

## 练习

1. 计算 $\text{pH}=1.0$ 和 $\text{pH}=3.0$ 的两种强电解质溶液等体积混合后溶液的 $\text{pH}$ 值。(1.3)
2. 某一 $250\text{mL}$ 溶液中,含有 $2.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$   $\text{HCl}$ , 计算此溶液 $\text{pH}$ 值。(6.8)
3. 欲配制 $\text{pH}=9.0$ 的缓冲溶液, 应选用
  - ① 甲酸 ( $\text{p}K_{\text{a}}=3.74$ )及其盐
  - ②  $\text{HAc}(\text{p}K_{\text{a}}=4.74)$ — $\text{Ac}^-$
  - ③  $\text{NH}_3(\text{p}K_{\text{b}}=4.74)$  — $\text{NH}_4^+$
  - ④ 羟氨 $\text{NH}_2\text{OH}(\text{p}K_{\text{b}}=8.04)$ — $\text{NH}_2\text{OH}_2^+$  (答③)

# Home works

Pages 90 and 91 in textbook,

Questions: 10(3,4,5,9,11,13,14,20), 11, 13