

缓冲溶液最大缓冲容量与缓冲组分浓度比的关系研究

黄国良

(山东省临沂市轻工技校 临沂 276005)

摘 要 根据 Van Slyke 的定义可以得出, 如果总浓度一定, 当缓冲组分的浓度比为 1/1 时缓冲容量最大。但以上结论只有当 pH 的变化量等于零时才能成立, 如果 pH 的变化量为 d , 则最大缓冲容量对应的[碱]/[酸]= $1/10^{d^2}$ 。

关键词 缓冲溶液 缓冲容量 缓冲组分浓度比

The Relation Between the Maximal Buffer Capacity of Buffer Solution and the Proportionality of Concentration of Buffer Ingredient

Huang Guoliang

(The Light Industry Technical School in Linyi, Shandong, Linyi 276005)

Abstract According to the definition of Van Slyke, we can get out if the total concentration is certain, the buffer capacity is maximal when the proportionality of concentration of buffer ingredient equals 1/1. But the above conclusion is based on the variety of pH equals zero. If the variety of pH equals δ , the buffer capacity is the maximal when [alkali]/[acid]= $1/10^{d^2}$.

Key words Buffer solution, Buffer capacity, Proportionality of concentration of buffer ingredient

根据 Van slyke 的定义得出, 如果总浓度一定, 当缓冲组分的浓度比为 1/1 时缓冲容量最大, 但以上结论只有当 pH 的变化量等于零时才能成立。pH 的变化量等于零, 意味着缓冲溶液的 pH 不发生任何变化, 而这样的缓冲溶液也就失去了意义。只要缓冲溶液 pH 的变化量不等于 0, 最大缓冲容量对应的缓冲组分浓度比就不等于 1/1。在生产实践和分析实验中, 由于缓冲溶液总是在一定 pH 范围内发挥其有效作用的, 缓冲溶液 pH 的变化量 d 不可能等于零。如果把一种缓冲溶液能正常发挥其有效作用的 pH 的变化量 d 称作这种缓冲溶液的缓冲范围, 那么对于一定缓冲范围内的缓冲溶液, 最大缓冲容量对应的缓冲组分浓度比不是 1/1, 而是 $1/10^{d^2}$ 。

1 理论推导

以 HA-A⁻ 体系为例, 根据缓冲溶液 pH 计算公式:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1)$$

设 pH 减小 d 个单位时(d 值较小时成立)需加强酸的量为 b :

$$\text{pH} - d = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{A}^-] - b}{[\text{HA}] + b} \quad (2)$$

(1) - (2)得

$$\lg \frac{[A^-]}{[HA]} - \lg \frac{[A^-] - b}{[HA] + b} = d \quad (3)$$

$$b = \frac{(10^d - 1)[HA][A^-]}{10^d[HA] + [A^-]} \quad (4)$$

令 $w = 10^d - 1$, 得

$$b = \frac{w[HA][A^-]}{(w+1)[HA] + [A^-]} \quad (5)$$

由(5)式可分别计算出 $d = -0.01$ 、 -0.1 、 -1 时总浓度为 0.2 mol/L 缓冲溶液的缓冲容量 b 与 $[A^-]/[HA]$ 的关系, 列表如下:

表 1 总浓度为 0.2 mol/L 缓冲溶液的缓冲容量 b (单位: mmol) 与 $[A^-]/[HA]$ 的关系

Tab.1 The relation between buffer capacity b (unit: mmol) and $[A^-]/[HA]$ when total concentration equals 0.2 mol/L

$[HA](\text{mol/L})$	$[A^-]/\text{mol/L}$	$[A^-]/[HA]$	$d = 0.01$ 时 b 值	$d = 0.1$ 时 b 值	$d = 1$ 时 b 值
0.19	0.01	0.05	0.21	1.97	10
0.18	0.02	0.11	0.41	3.78	18
0.17	0.03	0.18	0.58	5.41	27
0.16	0.04	0.25	0.72	6.87	35
0.15	0.05	0.33	0.85	8.13	44
0.14	0.06	0.43	0.95	9.21	52
0.13	0.07	0.54	1.03	10.09	60
0.12	0.08	0.67	1.09	10.76	68
0.11	0.09	0.82	1.12	11.22	75
0.10	0.10	1.0	1.14	11.47	82
0.09	0.11	1.2	1.13	11.48	88
0.08	0.12	1.5	1.09	11.26	94
0.07	0.13	1.9	1.04	10.81	99
0.06	0.14	2.3	0.96	10.09	102
0.05	0.15	3.0	0.86	9.12	104
0.04	0.16	4.0	0.73	7.88	103
0.03	0.17	5.7	0.58	6.36	98
0.02	0.18	9.0	0.41	4.54	85
0.01	0.19	19	0.22	2.43	59

从表 1 可以看出, 当 $d = -0.01$ 时, b_{\max} 对应的 $[A^-]/[HA]$ 为 1.0; 当 $d = -0.1$ 时, b_{\max} 对应的 $[A^-]/[HA]$ 为 1.2; 当 $d = -1$ 时, b_{\max} 对应的 $[A^-]/[HA]$ 为 3.0。pH 的变化量不同, 最大缓冲容量对应的 $[A^-]/[HA]$ 是不同的。

如果总浓度为 c , 则:

$$[A^-] = c - [HA]$$

代入(5)式得:

$$b = \frac{wc[HA] - w[HA]^2}{w[HA] + c} \quad (6)$$

对(6)式进行微分:

$$\frac{db}{d[HA]} = \frac{-w^2[HA]^2 - 2wc[HA] + wc^2}{(w[HA] + c)^2} \quad (7)$$

令 $\frac{db}{d[HA]} = 0$, 得:

$$w[\text{HA}]^2 + 2c[\text{HA}] - c^2 = 0 \quad (8)$$

$$[\text{HA}] = \frac{\sqrt{w+1}-1}{w}c \quad (9)$$

$$[\text{A}^-] = c - [\text{HA}] = \frac{w+1-\sqrt{w+1}}{w}c \quad (10)$$

$$b_{\max} = \frac{w-2\sqrt{w+1}+2}{w} \quad (11)$$

此时:

$$[\text{A}^-]/[\text{HA}] = \sqrt{w+1} = \sqrt{10^d} = 10^{d/2} \quad (12)$$

如果 $d = -0.01$, 当 $[\text{A}^-]/[\text{HA}] = 10^{0.01/2} = 1.01$ 时, 缓冲容量最大; 如果 $d = -0.1$, 当 $[\text{A}^-]/[\text{HA}] = 10^{0.1/2} = 1.12$ 时, 缓冲容量最大; 如果 $d = -1$, 当 $[\text{A}^-]/[\text{HA}] = 10^{1/2} = 3.16$ 时, 缓冲容量最大。

同理可得, 当 $d = 0.01$ 、 0.1 、 1 时, b_{\max} 对应的 $[\text{HA}]/[\text{A}^-]$ 分别为 1.01 、 1.12 、 3.16 。

对于 HB-B⁻ 体系, 如果 pH 分别增大 0.01 、 0.1 、 1 , b_{\max} 对应的 $[\text{HB}]/[\text{B}^-]$ 分别为 1.01 、 1.12 、 3.16 ; 如果 pH 分别减少 0.01 、 0.1 、 1 , b_{\max} 对应的 $[\text{B}^-]/[\text{HB}]$ 分别为 1.01 、 1.12 、 3.16 。

显然, 当 $d=0$ 时, b_{\max} 对应的缓冲组分浓度比为 $1/1$ 。 d 越大, 最大缓冲容量对应的缓冲组分浓度比离 $1/1$ 越远。

综合以上几种情况, 根据酸碱质子理论, 当 $[\text{碱}]/[\text{酸}] = 10^{d/2}/1 = 1/110^{d/2}$ 时, 缓冲容量最大。当 $d=1$ 时, 最大缓冲容量对应的 $[\text{碱}]/[\text{酸}] = 1/\sqrt{10}$; 当 $d=0$ 时, 最大缓冲容量对应的 $[\text{碱}]/[\text{酸}] = 1/110^{d/2} = 1/1$ 。只要 $d \neq 0$, 最大缓冲容量对应的缓冲组分浓度比就不等于 $1/1$ 。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

pHS-3C 型精密 pH 计(上海雷磁仪器厂)、复合电极、78-1 型磁力加热搅拌器(上海市南汇电器器材厂)。

2mol/L CH_3COONa 溶液 500mL (用分析天平称取 136.08g 分析纯 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 溶解后加水定容至 500mL)、 2mol/L CH_3COOH 溶液 250mL (称取 30.025g 分析纯 CH_3COOH , 稀释后加水定容至 250mL)

2.2 实验方法

表 2 总浓度为 0.2mol/L 的 HAc-NaAc 系列缓冲溶液

Tab.2 The series of buffer solution of HAc-NaAc when total concentration equals 0.2mol/L

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
理论 pH	4.74	5.04	5.24	5.34	5.44	5.52	5.59	5.64	5.69	5.74	4.74	4.24
实验 pH	4.72	5.01	5.22	5.34	5.42	5.50	5.53	5.59	5.63	5.70	4.72	4.18
$d=0.1$ 时理论消耗 V_{HCl} 或 $V_{\text{NaOH}}/\text{mL}$	2.87	2.65	2.28	1.97	1.73	1.53	1.37	1.24	1.14	1.05	2.87	2.28
$d=0.1$ 时实验消耗 V_{HCl} 或 $V_{\text{NaOH}}/\text{mL}$	2.4	2.28	1.9	1.8	1.5	1.35	1.2	1.1	1.05	0.95	2.8	2.17
$d=1$ 时理论消耗 V_{HCl} 或 $V_{\text{NaOH}}/\text{mL}$	20.5	25	26	25.7	25	24.1	23.2	22.2	21.3	20.5	20.5	26
$d=1$ 时实验消耗 V_{HCl} 或 $V_{\text{NaOH}}/\text{mL}$	20.35	24.1	24.4	24.2	22.8	22	20.9	20.41	19.55	17.7	20.6	25.45

按表 2 分别量取一定体积的 CH_3COONa 溶液和 CH_3COOH 溶液充分混合后加水定容至 500mL 即所需浓度比值的系列缓冲溶液。

把表 2 中的 1~12 组缓冲溶液水浴加热至 25°C ，然后用 pH 计分别测出 1~12 组缓冲溶液的 pH。用 2mol/L 盐酸分别滴定 1~10 组，边滴边用磁力加热搅拌器搅拌，使溶液的温度始终保持在 25°C 。分别记下 pH 减小 0.1，1 时所消耗盐酸的体积；再用 2mol/L NaOH 溶液滴定 11、12 组，边滴边搅拌，分别记下 pH 增大 0.1、1 时所消耗 NaOH 溶液的体积，记录于表三。

表 3 pH 减小 0.1、1 增加 1 时所消耗 HCl 或 NaOH 溶液的体积与理论上消耗 HCl 或 NaOH 溶液的体积的比较一览表

Tab.3 The comparison between the volume of HCl or NaOH's solution needed when pH reduce 0.1, 1 or and 1 and the volume of HCl or NaOH's solution needed in theory

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$V_{\text{NaAc}}/\text{mL}$	25	33.33	37.99	40	41.67	42.86	43.75	44.44	45	45.45	25	12.01
V_{HAc}/mL	25	16.67	12.01	10	8.33	7.14	6.25	5.56	5	4.55	25	37.99
$C_{\text{NaAc}}/C_{\text{HAc}}$	1/1	2/1	$\sqrt{10}/1$	4/1	5/1	6/1	7/1	8/1	9/1	10/1	1/1	$1/\sqrt{10}$

2.3 实验结果

如果 $d=0.1$ ，比较 1~12 组实验结果可知，当缓冲组分的浓度比为 1/1 时，缓冲容量最大。

如果 $d=-1$ ，即 pH 减小一个单位，比较 1~10 组实验结果可知，当 $C_{\text{NaAc}}/C_{\text{HAc}} = \sqrt{10}/1$ 时缓冲容量最大。

如果 $d=1$ ，即 pH 增大一个单位，比较 11、12 组实验结果可知，当 $C_{\text{NaAc}}/C_{\text{HAc}} = 1/\sqrt{10}$ 时缓冲容量明显大于 $C_{\text{NaAc}}/C_{\text{HAc}} = 1$ 的缓冲容量。

3 结论

在工业生产和分析实验中，只有根据缓冲溶液的缓冲范围配制缓冲溶液，才能使缓冲溶液具有最大的缓冲容量。如果缓冲溶液的缓冲范围为 d ，则最大缓冲容量对应的 $[\text{碱}]/[\text{酸}] = 1/10^{d/2}$ 。

参考文献

- [1] 武汉大学等五校. 分析化学. 北京: 人民教育出版社, 1978: 142~145.
- [2] 华东师范大学, 东北师范大学, 陕西师范大学. 分析化学. 北京: 高等教育出版社, 1981: 203~207.
- [3] 彭崇慧, 冯建章, 张锡瑜等. 定量化学分析简明教程. 第二版, 北京: 北京大学出版社, 1997: 86~88.