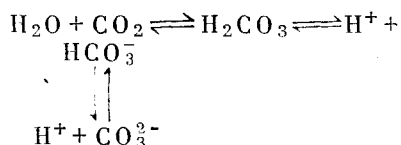


## 海水的缓冲性能及缓冲容量

海水pH值的变化范围通常为7.5—8.6之间。其pH值变化范围之所以如此狭小,是因为海水是一种缓冲体系,具有一定的缓冲能力。

海水中可起缓冲作用的成份主要为二氧化碳体系( $\text{CO}_2\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}$ ),其次是 $\text{B(OH)}_3\text{-B(OH)}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4\text{-H}_3\text{SiO}_4^-$ 等弱酸及其盐。但因这些成分浓度较低,缓冲能力也就较二氧化碳体系低得多,故在计算海水的缓冲容量时常忽略不计。

海水的pH值主要受二氧化碳系统的控制,而后者在海水中存有下列平衡:



由此可见,海水是一种由二元弱酸及其盐所组成的缓冲体系。当海水受某种因素的影响而使pH值升高时,上述平衡则向右移动,以抵抗使海水pH值增高的因素。反之,当海水pH值降低时,反应向左移动,以抵消使海水pH值减少的因素。所以说该平衡控制了海水的pH值,并使海水具有一定的缓冲能力。

但海水的缓冲能力是有限度的。缓冲溶液缓冲能力的大小以缓冲容量( $\beta$ )表示,其定义为:使一升缓冲溶液改变一个pH单位需加的强酸或强碱的量( $N/pH$ 或 $M/pH$ ),可以式子 $\beta = dCb/dpH$ 表示(式中 $dCb$ 为加入的强酸或强碱的量,由此引起溶液pH值的变化量为 $dpH$ )。

对于一元弱酸及其盐组成的缓冲溶液,其平衡式为:

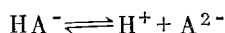
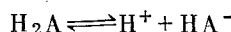
$$\begin{cases} \text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^- & (1) \\ \frac{a_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}} = K'_a & (2) \end{cases}$$

(2)式中的 $C_{\text{HA}}$ 和 $C_{\text{A}^-}$ 分别为平衡时酸与盐的浓度, $a_{\text{H}^+}$ 为氢离子的活度, $K'_a$ 为弱酸的表现电离平衡常数。

对于这类缓冲溶液的缓冲容量( $\beta$ )可由下列公式求得:

$$\beta = 2.303 a_{\text{H}^+} K'_a \cdot \frac{C_{\text{HA}} + C_{\text{A}^-}}{(a_{\text{H}^+} + K'_a)^2} \quad (3)$$

对于二元弱酸及其盐所组成的缓冲溶液,其电离平衡为:



它的缓冲容量可由以下公式求得:

$$\beta = 2.303 a_{\text{H}^+} K'_1 C_T \cdot \frac{a_{\text{H}^+}^2 + K'_1 K'_2 + 4 K'_2 a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}^3 + K'_1 a_{\text{H}^+} + K'_1 K'_2} \quad (4)$$

对于海水体系来讲,(4)式中之“ $C_T$ ”应为:

$$C_T = C_{\Sigma \text{CO}_2} = C_{\text{H}_2\text{CO}_3} + C_{\text{HCO}_3^-} + C_{\text{CO}_3^{2-}} + C_{\text{CO}_2}$$

$K'_1$ 及 $K'_2$ 为碳酸在海水中的第一、二级表现电离平衡常数。

欲使海水的pH值改变一个单位,需使海水中溶解 $\text{CO}_2$ 的平衡分压增大或减小约十倍之多。

另外,实验证明,由于海水中存有较多量的 $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 等阳离子,它们可与 $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ 形成离子对,故在海水的pH值范围内,海水的缓冲能力要强于同离子强度的、也含有二氧化碳缓冲成分的 $\text{NaCl}$ 溶液。

(臧维玲)