

用数字化实验探究含氟牙膏背后的化学原理

韦存容 叶 静 马宏佳*

(南京师范大学教师教育学院 江苏南京 210023)

摘要 为了说明含氟牙膏刷牙预防龋齿背后的化学原理,用鸡蛋壳代替牙齿设计了数字化实验。利用电导率传感器研究鸡蛋壳存在沉淀溶解平衡,利用压强传感器研究含氟牙膏水泡过的鸡蛋壳具有抗酸性,利用 Logger Pro 的线性拟合功能得到鸡蛋壳与盐酸反应的速率曲线,说明 F^- 的保护时间有限。并从理论上分析了上述现象产生的原因。

关键词 含氟牙膏 预防龋齿 化学原理 沉淀溶解平衡 数字化实验

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2015060075

1 问题的提出

牙膏是人们日常生活中不可缺少的日用品,其中含氟牙膏因具有预防龋齿的功效,受到广泛的欢迎。目前普遍认为,用含氟牙膏刷牙是预防龋齿最有效的保护措施之一。含氟牙膏为什么能预防龋齿?这背后涉及到的化学知识有哪些呢?

龋齿的产生和含氟牙膏预防龋齿的原理主要涉及到沉淀溶解平衡和沉淀转化的化学知识。牙齿表面有一层硬的、组成为 $Ca_5(PO_4)_3OH$ (羟基磷灰石)的物质,它是牙釉质的主要成分,在唾液中存在 $Ca_5(PO_4)_3OH$ 的沉淀溶解平衡为^[1]: $Ca_5(PO_4)_3OH \rightleftharpoons 5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^-$ 。进食后,细菌和酶作用于食物产生的有机酸,若长时间与牙齿表面密切接触,则会使 $Ca_5(PO_4)_3OH$ 的溶解平衡朝着“脱矿”即溶解的方向移动,生成的 HPO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 向齿外扩散,被唾液冲走,从而易发生龋齿^[2],具体反应为: $Ca_5(PO_4)_3OH + 4H^+ \rightarrow 5Ca^{2+} + 3HPO_4^{2-} + H_2O$ 。而如果用含氟牙膏刷牙能够使口腔中溶解的 Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} 再矿化,生成 $Ca_5(PO_4)_3F$ (氟磷灰石), $Ca_5(PO_4)_3F$ 比 $Ca_5(PO_4)_3OH$ 更难溶于酸,所以能抵抗酸的侵蚀,达到预防龋齿的目的。

那么如何用简单的实验揭示含氟牙膏预防龋齿的化学原理呢?牙齿在生活中不易获得,可以使用较为常见的鸡蛋壳代替^[3]。鸡蛋壳(主要成分为 $CaCO_3$)和牙齿与含氟牙膏反应的化学原理相似,且鸡蛋壳容易获取。沉淀溶解平衡是沉淀转化的基础,为了说明鸡蛋壳会发生溶解,设计了鸡蛋壳粉溶于水后水溶液的电导率变化实验;为了证明用含氟牙膏刷牙使牙齿抗酸性更好,设计了含氟牙膏处理过的鸡蛋壳与普通鸡蛋壳与酸反应的对比实验。

2 实验过程

2.1 实验用品

药品: 2 mol/L NaOH 溶液、1 mol/L 盐酸、蒸馏水、鸡蛋壳、含氟牙膏。

仪器: 威尼尔数据采集器、压强传感器 (GPS-BTA)、电导率传感器 (CON-BTA)、烧杯、锥形瓶、研钵、磁子、磁力搅拌器、玻璃棒、药匙。

2.2 实验步骤

(1) 鸡蛋壳预处理

将约 5 g 蛋壳洗净,掰成近似 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的小块,放入 10 mL 2 mol/L 的 NaOH 溶液中,煮沸约 10 min,待壳内蛋膜完全脱离蛋壳后,停止加热,用冷水将蛋壳洗净,晾干。将晾干的鸡蛋壳碎成大小近似的小块,备用。并将 NaOH 溶液倒入指定的回收容器内。

(2) 鸡蛋壳溶解实验

取 1.00 g 处理好的鸡蛋壳,用研钵磨成粉。在烧杯中加入 15 mL 蒸馏水,打开磁力搅拌器,用电导率传感器测其电导率,20 s 后向蒸馏水中加入鸡蛋壳粉,测电导率的变化。

(3) 牙膏预防龋齿功效测定实验

用研钵将剩余鸡蛋壳磨碎。

实验组: 称取含氟牙膏约 1.50 g,加入 10 mL 水搅拌混合均匀成浆液(该牙膏中含氟成分为 NaF,含 F 量为 0.1%)。向其中加入研碎的蛋壳 2.00 g,保证蛋壳浸没在牙膏水溶液中。待蛋壳浸泡 30 min 后,将蛋壳上多余的牙膏冲洗掉(先用自来水冲洗,后用蒸馏水冲洗),晾干。

* 通信联系人, E-mail: mahongjia@njnu.edu.cn

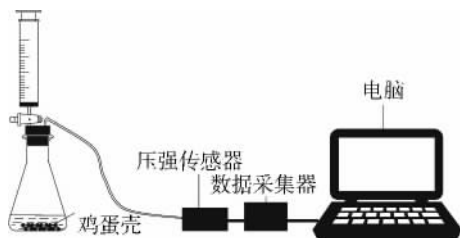


Fig 1 Experimental device

图 1 实验装置图

对照组：将牙膏水换为蒸馏水，其余不变。

准确称取 0.50 g 实验组鸡蛋壳于干燥的锥形瓶中，量取 20 mL 1 mol/L 盐酸于针筒中，连接好压强传感器，装置如图 1 所示。点击开始，5 s 后将针筒中的盐酸压入锥形瓶中，关闭活塞，测 100 s 内系统压强的变化。对照组重复上述实验步骤。

用 1 mol/L 盐酸模拟口腔中的酸环境，可以快速、有效地测定含氟牙膏的作用。实际口腔的酸性达不到 1 mol/L 盐酸的酸性。

2.3 实验结果和理论分析

(1) 鸡蛋壳溶解实验

鸡蛋壳粉溶于水后水溶液电导率变化见图 2。鸡蛋壳粉加入到水中，溶液电导率先不断增大，一段时间后基本保持不变，这是由于鸡蛋壳粉（主要成分为 CaCO_3 ）在水中先发生溶解，生成 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 。当水中溶解的 CaCO_3 达到饱和，即 CaCO_3 的溶解速率等于其沉淀速率时，沉淀溶解的动态平衡生成， $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ ，电导率保持不变。这与 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 在唾液中的溶解平衡类似。

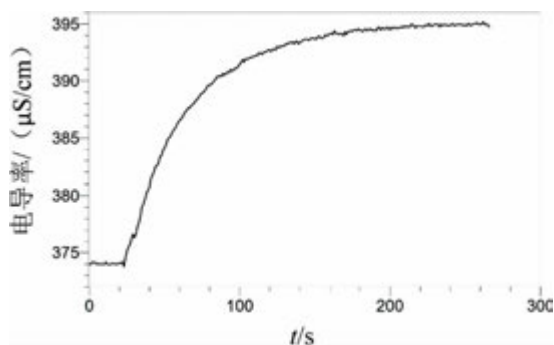


Fig 2 Conductivity versus time curve for the dissolution process of egg shells

图 2 鸡蛋壳粉溶于水溶液电导率的变化

(2) 牙膏预防龋齿功效测定实验

图 3 为实验组和对照组的鸡蛋壳分别与盐酸反应时，产生 CO_2 气体的压强随时间的变化。从图 3 可以看出，在相同时间里（100 s）实验组压强变化比对照组小，即实验组生成的 CO_2 总量比对照组少。反应开始时（7~12 s），实验组生成 CO_2 的

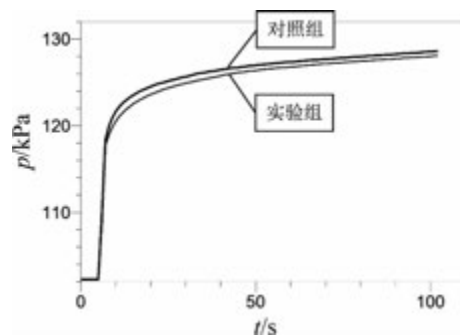


Fig 3 Pressure versus time curves for the reaction between two kinds of egg shells and acid

图 3 2 种鸡蛋壳与酸反应压强随时间变化图

速率比对照组小。上述 2 个现象的产生均是由于实验组鸡蛋壳表面生成了 CaF_2 保护层， CaF_2 较难与盐酸反应且反应不生成 CO_2 。下面对 CaF_2 的生成和 CaF_2 的抗酸性进行理论分析。

① Ca^{2+} 再矿化的理论分析

实验组中，含氟牙膏中的 F^- 促进溶解在水中的 Ca^{2+} 再矿化，生成更难溶的 CaF_2 ，即 CaCO_3 沉淀转化成 CaF_2 沉淀，所以再矿化的本质是沉淀转化。主要反应为： $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ ， $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ ， $\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{CaF}_2$ 。用 pH 传感器测得 CaCO_3 饱和溶液的 pH 为 9.56，若只考虑 CO_3^{2-} 的一级水解，则 CO_3^{2-} 的水解平衡常数 $K_0 = \frac{K_w}{K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{10^{-14}}{5.6 \times 10^{-11}} = 1.8 \times 10^{-4}$ ，此时 $c(\text{HCO}_3^-) \approx c(\text{OH}^-) = 10^{-4.44}$ ，则 CaCO_3 饱和溶液中 $c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{c(\text{HCO}_3^-) c(\text{OH}^-)}{K_0} = 7.3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。25℃ 时， $K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) = 2.8 \times 10^{-9}$ ，则 $c(\text{Ca}^{2+}) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)}{c(\text{CO}_3^{2-})}} = 3.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。1.50 g 含 F 量为 0.1% 的牙膏配成的 10 mL 溶液中， $c(\text{F}^-) = \frac{1.5 \text{ g} \times 0.1\%}{19 \text{ g/mol} \times 10 \text{ mL}} = 7.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ， $Q_c = c(\text{Ca}^{2+}) \times c^2(\text{F}^-) = 3.8 \times 10^{-4} \times (7.9 \times 10^{-3})^2 = 2.4 \times 10^{-8} > K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2) = 1.5 \times 10^{-10}$ ，所以在该条件下会有 CaF_2 生成，使得溶于水的 Ca^{2+} 发生沉淀转化，在鸡蛋壳表面形成一层更难溶的保护膜。

② CaF_2 抗酸性的理论分析

鸡蛋壳 (CaCO_3) 与盐酸反应的本质是气体 CO_2 的生成和逸出，使 CaCO_3 溶解平衡体系中的 CO_3^{2-} 不断减小，平衡向沉淀溶解方向移动，即 $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ ， $K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) = 2.8 \times 10^{-9}$ ①， $\text{CO}_3^{2-} +$

$\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$, $K_1 = \frac{1}{K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{1}{5.6 \times 10^{-11}} = 1.8 \times 10^{10}$ ②, $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $K_2 = \frac{1}{K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{1}{4.2 \times 10^{-7}} = 2.4 \times 10^6$ ③, 总反应式为 $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ④, ④ = ① + ② + ③, 则 CaCO_3 与盐酸反应的平衡常数 $K(\text{CaCO}_3) = K_{sp}(\text{CaCO}_3) \times K_1 \times K_2 = 1.2 \times 10^8$; 而 CaF_2 与盐酸的反应倾向小, 反应如下: $\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$, $K_{sp}(\text{CaF}_2) = 1.5 \times 10^{-10}$ ⑤, $\text{F}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HF}$, $K_3 = \frac{1}{K_a(\text{HF})} = \frac{1}{6.8 \times 10^{-4}} = 1.5 \times 10^3$ ⑥, 总反应式为 $\text{CaF}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HF}$ ⑦, ⑦ = ⑤ + 2⑥, 则 CaF_2 与盐酸反应的平衡常数 $K(\text{CaF}_2) = K_{sp}(\text{CaF}_2) \times K_3^2 = 3.4 \times 10^{-4}$ 。由于 CaF_2 与盐酸反应的平衡常数远小于 CaCO_3 与盐酸的平衡常数, 所以相同条件下 CaF_2 与盐酸反应倾向更小, CaF_2 相对于 CaCO_3 而言有较强的抗酸腐蚀性。

(3) 对实验数据的进一步分析

从图3中可以直观看出反应刚开始实验组的气体产生速率较小, CaF_2 保护层有一定的抗酸性。 CaF_2 的保护作用会一直持续吗? 实验组的气体产生速率一直比对照组小吗?

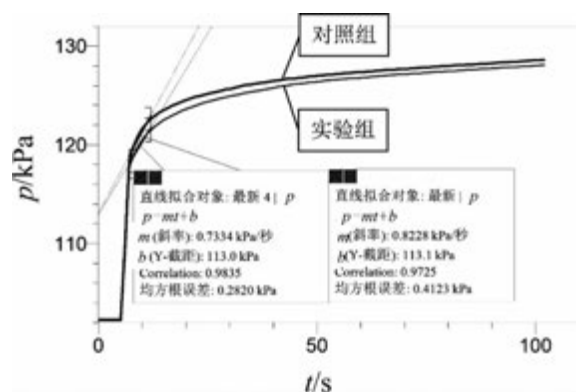


Fig 4 Pressure-time linear fitting in 2 seconds

图4 2s内压强-时间线性拟合

使用 Vernier Logger Pro 软件自带的线性拟合功能对反应开始后每2s内压强变化进行线性拟合(从第7s开始)。具体操作是: 选中所需拟合的时间段, 如7~8s, 点击软件“线性拟合”按钮, 得到7~8s时间段斜率(见图4)。同样方法拟合出9s后每2s时间段内斜率, 由此表示各时间段 CO_2 的产生速率, 也就是化学反应速率。将所得斜率进行统计, 统计结果见图5。从图5可以看出, 2种鸡蛋壳与酸反应的速率一直在减小, 但实

验组气体产生速率并不是一直小于对照组, 也就是 CaF_2 保护作用并不是始终持续着的。在7~12s内, 实验组的气体生成速率小于对照组; 在13~26s内, 实验组的气体生成速率略大于对照组; 27s以后实验组和对照组的反应速率基本相同。

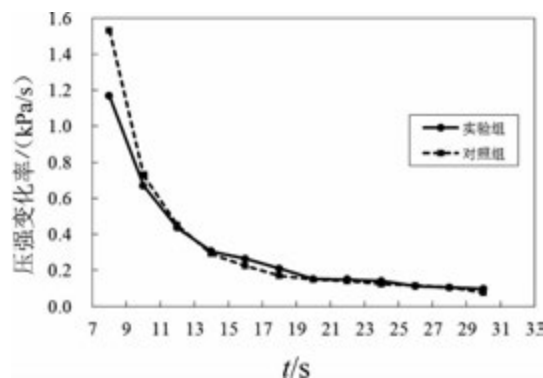


Fig 5 Statistical chart of pressure variation in each time period

图5 各时间段压强变化率统计图

以上现象产生的原因可能如下: ①7~12s实验组的气体生成速率小主要是由于 CaF_2 保护层的影响, CaF_2 较难与盐酸反应且生成的 HF 易溶于水, 故反应刚开始实验组气体生成较少。②随着反应的进行, 实验组在 CaF_2 保护层被破坏之前发生的主要反应是: $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, $\text{CaF}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HF}$, 由于 CaF_2 较难与盐酸反应, 故实验组在相同时间段里消耗的 H^+ 较少, 另外由于 HF 的酸性比 H_2CO_3 强且基本溶于水, 在保护层坏后(13~26s范围内)实验组溶液中的 H^+ 浓度较高, 实验组的鸡蛋壳与酸反应较快。③27s之后, 实验组和对照组溶液中的 H^+ 浓度基本相同, 实验组不存在 CaF_2 , 2组条件基本相同, 故化学反应速率基本相似。

3 结论与反思

含氟牙膏刷牙主要涉及到沉淀溶解平衡、沉淀转化、影响化学反应速率的因素(浓度)等化学知识。本实验采用鸡蛋壳替代牙齿, 利用电导率传感器、压强传感器动态、快速、准确地揭示了含氟牙膏预防龋齿背后的化学原理。

另外, 本实验使用的鸡蛋壳简单易得, 实验操作简单, 可以作为学生学习沉淀溶解平衡时的分组实验或者单独实验, 学生在动手操作过程中理解难溶电解质溶解、沉淀转化的本质, 并进一步巩固影响化学反应速率方面的知识。

利用数字化实验对生活中的复杂的化学现象进行模拟, 以此解释复杂的化学原理、规律, 既能使学生关注现代化学研究的成果, 又能使学生积极关

注与化学相关的生活中的问题, 对培养学生化学学科素养具有重要意义。

参 考 文 献

[1] 周志华. 化学与生活·社会·环境. 南京: 江苏教育出版

社, 2007: 100

[2] 中华人民共和国教育部. 普通高中化学课程标准(实验). 北京: 人民教育出版社, 2003: 25

[3] 胡锴, 田秋霖, 丁琮, 等. 大学化学, 2013(5): 62-64

Research on Chemical Principle Behind Fluoride Toothpaste by Digital Experiment

WEI Cun-Rong YE Jing MA Hong-Jia*

(College of Teacher Education, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract In order to illustrate the chemical principles behind the fluoride toothpaste which could prevent dental caries, this paper designed digital experiment by using egg shells instead of teeth. This paper used conductivity sensor to study the dissolution equilibrium of egg shells, and applied gas pressure sensor to study whether the egg shells blistered by the fluoride toothpaste had the ability of resisting acid or not. Moreover, this paper used the linear fitting function of Logger Pro to get the reaction rate curve of egg shell and hydrochloric acid, and indicated the limited protection time of fluoride ion. Finally, the cause of the phenomenon was also analyzed theoretically.

Keywords toothpaste with fluoride; prevention of dental caries; chemical principle; precipitation dissolution equilibrium; digital experiment