

緩衝溶液

緩衝溶液の効果を式のうえでみていくことにしよう。



弱酸の初期濃度を $[\text{HA}]_0 = c_a$ ，共役塩基の初期濃度を $[\text{NaA}]_0 = c_b$ とすると，A⁻（A⁻を含む）に関する質量の保存から，

$$c_a + c_b = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

が，また，溶液全体の電荷の保存から， $[\text{Na}^+]_0 = c_b$ を考慮し，

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

が成り立つ。さらに，電離平衡定数および水のイオン積の関係から，

$$[\text{HA}]K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-] \quad , \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

が成り立つ。この4つの等式から $[\text{OH}^-]$ ， $[\text{A}^-]$ ， $[\text{HA}]$ を消去して $[\text{H}^+]$ について整理すると次の3次方程式を得る。

$$[\text{H}^+]^3 + (c_b + K_a)[\text{H}^+]^2 - (c_a K_a + K_w)[\text{H}^+] - K_a K_w = 0$$

酢酸と酢酸ナトリウムの緩衝溶液では， $\text{pH} \approx 5$ 前後になることを考慮し， $[\text{H}^+] \approx 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ として各項のオーダーを概算すると， c_b と c_a を含む2つの項以外はすべて無視してよいことがわかる。これより，緩衝溶液の水素イオン濃度を次のように求めることができる。

$$[\text{H}^+] = \frac{c_a}{c_b} K_a \quad , \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_b}{c_a}$$

ここで，酢酸と酢酸ナトリウムの水溶液を当量混合した場合（ $c_a/c_b = 1$ ）， $[\text{H}^+] = K_a$ となるので， pH は次の値になる。

$$\text{pH} = -\log K_a = -\log(2.8 \times 10^{-5}) = 4.6$$

緩衝溶液にHClのような強酸が加わると完全に電離して Cl^- と当量の H^+ を放つ。それらのイオンが緩衝溶液中でなす濃度をそれぞれ c とすると，電荷保存の式において，右辺に陰イオンの増加として $c = [\text{Cl}^-]$ を加えることによってその効果を表現することができる。

$$[\text{H}^+] + c_a = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] + c$$

共役塩基の濃度 $[\text{A}^-]$ が十分高いうちは，この A^- が H^+ を中和して減少することで，この式の右辺に加わった c の影響が大幅に緩和される。その結果，水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ の増加は抑制される。つまり， A^- が減って HA が増える。

電荷保存の関係をこの式に置き換えたうえで改めて $[H^+]$ の 3 次方程式を求め、同様に近似すると、強酸の添加後の緩衝溶液の水素イオン濃度は次式のように表される。

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

一方、緩衝溶液にKOHのような強塩基が加わる場合は、電荷保存を表す式の左辺に陽イオンとして $c = [K^+]$ が加わるものと考えて、上式で c の符号を逆にした関係を適用すればよい。この場合、ほとんど電離していない弱酸HAの解離が進んで共役塩基の濃度 $[A^-]$ を増加させ、電荷保存の式の左辺に加わった c の影響を補う。その結果、水素イオン濃度 $[H^+]$ が大きく減少することはない。

これらの関係をまとめてpHで表すと次のようになる。

$$pH = -\log K_a - \log \frac{c_a \pm c}{c_b \mp c} = pK_a + \log \frac{c_b \mp c}{c_a \pm c}$$

右辺第 2 項の分母分子において、酸を加えた場合は上の符号を、塩基を加えた場合は下の符号をそれぞれ用いてpHを計算することができる。

図 6.13 は緩衝溶液に酸または塩基を加えた場合にpHがどのように変化するかを示した図である。酢酸 CH_3COOH の濃度 c_a と酢酸ナトリウム CH_3COONa の濃度 c_b の和が 0.1 mol L^{-1} になるように混合比を変えた 7 種類の緩衝溶液について、酸を加えた場合と塩基を加えた場合のpHが曲線で示されている。曲線が中央の縦線と交わる点が式で与えられる各緩衝溶液のpHの値を示している。

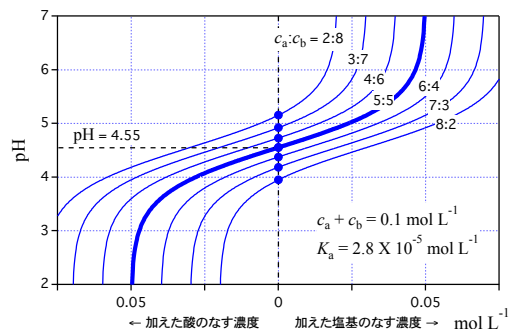


図 6.13 緩衝溶液の pH 変化. 弱酸と共役塩基を濃度比 $c_a:c_b$ を変えて混合した 7 種類の溶液に、酸を加えた場合の pH の減少が図の左半分に、塩基を加えた場合の pH の上昇が図の右半分に描かれている。傾きのなだらかな範囲で緩衝作用が認められる。

酸が加わると曲線を左に沿ってpHが下がり、塩基が加わると右に沿ってpHが上がるが、加えられた酸または塩基のなす濃度（グラフの横軸）が c_a または c_b に達するまでの広い範囲で曲線がなだらかなり、pHの変化は高々 ± 1 程度に抑えられている。弱酸の割合が多い緩衝溶液では塩基に対して、共役塩基の多い緩衝溶液では酸に対してpHを変化させることがわかる。また、緩衝効果の及ぶ濃度範囲をより広くとりたい場合は、弱酸と弱塩基の濃度をともに高くすればよい。

図 6.13 のグラフはまた、緩衝溶液に対する滴定曲線ととらえることもできる。強塩基を加えていった場合（図の右側）、はじめは緩衝作用によってpHの上昇は鈍いが、加えた強塩基の濃度が緩衝溶液に含まれる弱酸の濃度に等しくなる点に近づくとpHが急上昇し、当量点がわかる。逆に、強酸を加えていくと（図の左側）、pHの急激な減少とともに緩衝溶液に含まれる共役塩基の当量を知ることができる。

【補足】

$$\left\{ \begin{array}{lll} \text{質量の保存} & c_a + c_b = [\text{HA}] + [\text{A}^-] & \cdots \text{①} \\ \text{電荷の保存} & [\text{H}^+] + c_b = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \pm c & \cdots \text{②}^* \\ \text{弱酸の電離定数} & [\text{HA}]K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-] & \cdots \text{③} \\ \text{水の電離定数} & K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] & \cdots \text{④} \end{array} \right.$$

※ $\pm c$ は、酸を加えた時に上の符号、塩基を加えた時に下の符号をとる。

$$\begin{aligned} \text{②} \times [\text{H}^+] \text{より,} \quad & [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+](c_b \mp c) = [\text{H}^+][\text{A}^-] + [\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{HA}]K_a + K_w \\ \therefore & [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+](c_b \mp c) - [\text{HA}]K_a - K_w = 0 \quad \cdots \text{⑤} \end{aligned}$$

$$\text{①と③より,} \quad [\text{A}^-] = c_a + c_b - [\text{HA}] = [\text{HA}]K_a / [\text{H}^+] \quad \text{なので,}$$

$$(\text{両辺}) \times [\text{H}^+] \text{より,} \quad [\text{H}^+](c_a + c_b - [\text{HA}]) = [\text{HA}]K_a$$

$$\text{これより,} \quad [\text{HA}](K_a + [\text{H}^+]) = [\text{H}^+](c_a + c_b) \quad \cdots \text{⑥}$$

⑤ $\times (K_a + [\text{H}^+])$ より、⑥を考慮して、[HA]を消去する。

$$[\text{H}^+]^2(K_a + [\text{H}^+]) + [\text{H}^+](c_b \mp c)(K_a + [\text{H}^+]) - [\text{H}^+](c_a + c_b)K_a - K_w(K_a + [\text{H}^+]) = 0$$

整理すると、

$$[\text{H}^+]^3 + (c_b \mp c + K_a)[\text{H}^+]^2 - \{(c_a \pm c)K_a + K_w\}[\text{H}^+] - K_aK_w = 0 \quad \cdots \text{⑦}$$

を得る。 c_a, c_b, c の項だけ残すと、水素イオン濃度は、

$$[\text{H}^+] = \frac{c_a \pm c}{c_b \mp c} K_a$$

であり、水素イオン指数は、次の通り。

$$\text{pH} = -\log K_a - \log \frac{c_a \pm c}{c_b \mp c} = \text{p}K_a + \log \frac{c_b \mp c}{c_a \pm c}$$