

緩衝溶液 (近似処理)

濃度が共に $c \text{ mol/l}$ である酢酸 CH_3COOH とその共役塩基である酢酸ナトリウム CH_3COONa の混合水溶液 (酢酸水溶液を半分だけ水酸化ナトリウム水溶液で中和した溶液もこれに該当する) は、水溶液に少量の酸や塩基の水溶液を加えても、純水である程度希釈しても、水溶液の pH は殆ど変化しない (これを緩衝作用という)。このような水溶液を緩衝溶液という。今回は、緩衝溶液の緩衝作用を理論的に捉えて見ることにする。ただし、厳密な扱いは面倒なので、近似計算で処理することにする。

まず、この緩衝溶液 (酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液) の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を求めておくことにする。緩衝溶液中でも酢酸 (簡略化の為、酢酸を HA と記述することにする) は、次のように電離平衡状態にある。



従って、質量作用の法則から

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a \text{ (一定)} \quad (1)$$

が成り立つ (K_a は酢酸の電離定数である)。また、混合水溶液でも電荷均衡が成立するから

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad \text{即ち、} [\text{H}^+] + c = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad (2)$$

となる。更に、酢酸及び酢酸イオンについて質量均衡が成り立つので

$$2c = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (3)$$

が得られる。ところで、この緩衝溶液は酸性であるから、 $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ となるのは明かであるので、(2) 式は

$$[\text{H}^+] + c \approx [\text{A}^-]$$

と近似できることになる。更に、 c が余り小さくない場合は、 $c \gg [\text{H}^+]$ が成り立つので、この式は更に

$$c \approx [\text{A}^-]$$

と近似できる。従って、この最終的な近似式と (1) 式及び (3) 式から、この緩衝溶液の水素イオン濃度を与える

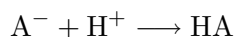
$$[\text{H}^+] \approx K_a \quad (4)$$

が得られる。よって、濃度が共に 0.10 mol/l であるような酢酸と酢酸ナトリウム混合水溶液の pH は、酢酸の $K_a = 2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ より

$$\text{pH} = -\log_{10}(2.75 \times 10^{-5}) = 4.56$$

となる。

次に、この緩衝溶液に、少量の塩酸 (換算濃度で $c' \text{ mol/l}$ 分) を加えた場合、水溶液の水素イオン濃度がどう変化するかを考えることにする。ただし、緩衝溶液の体積に比べて、加える塩酸の体積は充分に小さく、混合による体積変化は無視できるものとする。塩酸を加えると



という反応が起こり、緩衝溶液中の酢酸イオンが減少し、酢酸分子が増加する。従って

$$[\text{H}^+] \approx K_a \times \frac{c + c'}{c - c'} \quad (5)$$

となる。ここで、加える塩酸の量が少量であれば、 $c \gg c'$ であるので、結局、緩衝溶液に少量の酸を加えても、水溶液の pH は殆ど変化しない筈である。

例として濃度が共に 1.0 mol/l である CH_3COOH とその共役塩基である CH_3COONa の混合水溶液 (緩衝溶液) 10ml に、1.0mol/l の塩酸を 1.0ml 加えた場合、pH がどの程度変動するかを調べることにする。

塩酸を加える前の緩衝溶液の pH は、(4) 式より、4.56 となる。ここに、前述の通り塩酸を加えた場合は、(5) 式を使って、水溶液の水素イオン濃度は

$$[\text{H}^+] \approx 2.75 \times 10^{-5} \times \frac{10+1}{10-1} = 3.36 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

となるので、混合水溶液の pH は 4.47 となり、pH の変動は僅かに 0.09 だけに留まる。

更に、この緩衝溶液に、少量の水酸化ナトリウム水溶液 (換算濃度で c' mol/l 分) を加えた場合、水溶液の水素イオン濃度がどう変化するかを考えることにする。ただし、緩衝溶液の体積に比べて、加える水酸化ナトリウム水溶液の体積は十分に小さく、混合による体積変化は無視できるものとする。水酸化ナトリウム水溶液を加えると



という反応が起こり、緩衝溶液中の酢酸分子が減少し、酢酸イオンが増加する。従って

$$[\text{H}^+] \approx K_a \times \frac{c-c'}{c+c'} \quad (6)$$

となる。ここで、加える水酸化ナトリウムの量が少量であれば、 $c \gg c'$ であるので、結局、緩衝溶液に少量の水酸化ナトリウム (強塩基) を加えても、水溶液の pH は殆ど変化しない筈である。

今度の例としては、濃度が共に 1.0 mol/l である CH_3COOH とその共役塩基である CH_3COONa の混合水溶液 (緩衝溶液) 10ml に、1.0mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を 1.0ml 加えた場合、pH がどの程度変動するかを調べることにする。

(6) 式を使って、強塩基を加えた場合の水溶液の水素イオン濃度を計算すると

$$[\text{H}^+] \approx 2.75 \times 10^{-5} \times \frac{10-1}{10+1} = 2.25 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

となる。これより、混合水溶液の pH は 4.65 となり、今度も pH の変動は僅かに 0.11 だけに留まることになった。

緩衝溶液を純水で希釈しても、 $c \gg [\text{H}^+]$ が成り立つ範囲では、(4) 式が成立するので、濃度が共に 1.0mol/l の酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液でも、濃度が共に 0.10mol/l の酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液でも、水溶液の pH はどちらも 4.56 となるが、しかしこれを、純水で 1000 倍とか 1 万倍に希釈すれば、近似処理の前提条件である $c \gg [\text{H}^+]$ が全く成り立たなくなるので、pH は変動することになる。

問 1 濃度が共に 1.0mol/l であるアンモニアとその共役酸である塩化アンモニウムの混合水溶液も緩衝溶液となる。この緩衝溶液の pH (近似値) を求めよ。ただし、アンモニアの電離定数 $K_b = 2.0 \times 10^{-5}$ mol/l であるとする。(答 9.3)